

Zeitaufgelöste UV-Spektroskopie an durch CO_2 -Laser-
strahlung schwingungsangeregtem NH_3

Dissertation der Fakultät für Physik der
Ludwig-Maximilian-Universität München

Hans Holbach

München 1980

Zeitaufgelöste UV-Spektroskopie

an durch

CO₂-Laserstrahlung

schwingungsangeregtem NH₃

Dissertation der Fakultät für Physik der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Hans Holbach

aus Freiburg i. Br.

München, den 9. Juni 1980



1. Gutachter: Prof. K.L. Kompa/Prof. H. Walther
2. Gutachter: Prof. H.W. Schrötter
Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1980

Zusammenfassung

Der Untersuchungsgegenstand der hier vorliegenden Arbeit sind die sich in Ammoniak (NH_3) bei der Absorption von CO_2 -Laserstrahlung insbesondere unter Stoßbedingungen abspielenden Prozesse. Dem lagen zwei Ausgangspunkte zugrunde: Die bereits 1976 unter praktisch stoßfreien Bedingungen beobachtete Dissoziation von NH_3 durch den Prozeß der IR-Vielphotonenanregung und das hinsichtlich des Besetzungsmechanismus bei CO_2 -Laserbestrahlung berichtete, aber nicht verstandene Besetzungsverhalten schon der unteren Schwingungsniveaus, wobei Ar als Stoßpartner hinzugefügt war.

Es ist allerdings schwierig, die einzelnen bis zur Dissoziation notwendigen Anregungsschritte zu verstehen, da man berücksichtigen muß, daß infolge der Inversionsaufspaltung die energetischen Abstände aufeinanderfolgender und gemäß den Auswahlregeln optisch auch anregbarer Niveaus sehr starke Unterschiede aufweisen.

Um zu einem Verständnis der sich bei der Wechselwirkung von CO_2 -Laserstrahlung mit NH_3 abspielenden Prozesse zu gelangen, erwies es sich zunächst als notwendig, alle Schwingungsrotationsniveaus zu bestimmen, die mit verschiedenen CO_2 -Laserlinien gleichzeitig angeregt werden können. Bei den dazu erforderlichen umfangreichen Berechnungen wurden auch Übergänge vom ersten auf das zweite Schwingungsniveau miteinbezogen, wobei die bereits erfolgte Besetzung des ersten Niveaus vorausgesetzt wurde. Die Berechnungen erfolgten unter Berücksichtigung der Intensitätsverbreiterung, wobei die halbe Halbwertsbreite des lorentzförmigen Absorptionsprofils bei einer typischen Laserintensität von 10 MWatt/cm^2 ca. 0.36 cm^{-1} beträgt.

Der Vergleich mit experimentellen Literaturdaten ergab dabei die Notwendigkeit, auch die in den Flanken des Absorptionsprofils liegenden Übergänge mit einem Abstand von bis zu 20 cm^{-1} zur Laserlinie zu berücksichtigen, woraus sich in den meisten Fällen die gleichzeitige Besetzung einer großen Anzahl von Schwingungsrotationsniveaus ergab.

Die Kenntnis dieser Daten erlaubte, eine gezielte Auswahl unter den zahlreichen CO_2 -Laserlinien zu treffen im Hinblick darauf, möglichst unterschiedliche und charakteristische Anregungsverteilungen innerhalb der Rotationsstruktur der gepumpten Schwingungszustände zu erhalten. Außerdem konnten mit den berechneten Absorptionsquerschnitten CO_2 -Laserlinien ausgewählt werden, die sich hinsichtlich ihres Absorptionsquerschnittes für Übergänge von 1^+ auf 2^- stark unterscheiden.

Die Besetzung der durch CO_2 -Laserstrahlung oder durch nachfolgende Stoßprozesse angeregten Schwingungsrotationsniveaus wurde über UV-Absorption zeitaufgelöst beobachtet. Da die Rotationsstruktur von NH_3 im UV infolge von Prädissoziation spektroskopisch nicht aufgelöst werden kann, wurden die Quantenzahlen der innerhalb bestimmter Spektralbereiche zu beobachtenden Schwingungsrotationszustände berechnet.

Das zeitliche Auflösungsvermögen der Apparatur (ca. 5 - 10 ns) war ausreichend, um den Prozeß der Rotationsrelaxation innerhalb einzelner Schwingungszustände zu beobachten. Dabei wurden für verschiedene Anregungslinien charakteristische Unterschiede festgestellt, die ihre Ursache in der jeweiligen Besetzung unterschiedlicher Rotationszustände haben. Aufgrund der Kenntnis dieses charakteristischen Verhaltens konnten andererseits Rückschlüsse auf die bevorzugt angeregten Rotationszustände gezogen werden, was insbesondere bei der Aufklärung des 2^+ -Besetzungsmechanismus von Bedeutung war.

Außer dem zeitlichen Besetzungsverhalten der einzelnen Zustände wurde auch deren absolute Besetzungsdichte gemessen, wozu zunächst die Bestimmung der UV-Absorptionsquerschnitte notwendig war.

Die Kenntnis der absoluten Besetzungsdichten der einzelnen Schwingungszustände, die Abhängigkeit des zeitlichen Besetzungsverhaltens vom Ar-Druck und der $1^+/1^-$ -Besetzung und auch das oben erwähnte Verhalten bezüglich der Rotationsrelaxation ergaben eindeutige Hinweise darauf, daß die Besetzung des 2^+ -Zustandes größtenteils über eine R-V-Relaxation erfolgt, d.h. Rotationsenergie wird bei einem NH_3 -Ar-Stoß in Schwingungs-

energie umgewandelt. Ein derartiger Prozeß wurde bisher für mehratomige Moleküle noch nicht nachgewiesen. Die Messung der entsprechenden Relaxationskonstante ergab $k_{RV} = 3.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Es wurde ebenfalls gezeigt, daß die 2^+ -Besetzung durch V-V-Austauschstöße von vergleichsweise geringer Bedeutung ist.

Ein superstrahlender Übergang von 2^- auf 2^+ konnte mit Hilfe derjenigen CO_2 -Laserlinien nachgewiesen werden, deren Absorptionsquerschnitte für $1^+ \rightarrow 2^-$ -Übergänge mit denen der Grundzustandsabsorption vergleichbar sind. Die Ursache der Superstrahlung beruht auf dem großen Übergangsdipolmatrixelement von 0.83 Debye dieser Zustände.

Messungen der (V-R,T)-Relaxation ergaben eine gute Übereinstimmung mit neueren Literaturdaten.

Des weiteren muß nach den vorliegenden Ergebnissen dieser Arbeit eine stoßfreie und bis zur Dissoziation reichende Anregung von NH_3 durch CO_2 -Laserstrahlung als recht unwahrscheinlich gelten. Außerdem können mit den gefundenen Ergebnissen die bei der früheren Beobachtung des Besetzungsverhaltens noch offen gebliebenen Fragen zwanglos erklärt werden.

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
II	Spektroskopische Grundlagen	4
	1. Allgemeines	4
	2. Moleküleigenschaften von NH_3	6
	2.1 Symmetrieeigenschaften und Normalschwingungen . .	6
	2.2 Inversionsaufspaltung	7
	3. Auswahlregeln	11
	4. Linienverbreiterung	13
	4.1 Druckverbreiterung	14
	4.2 Intensitätsverbreiterung	15
III	Berechnung spektroskopischer Daten	17
	1. Bestimmung der NH_3 -Übergänge bei CO_2 -Laseranregung . .	17
	2. Bestimmung der IR-Absorptionskoeffizienten.	21
	3. UV-Spektroskopie	32
IV	Meßprinzip	38
V	Apparatur	43
	1. Experimenteller Aufbau	43
	2. CO_2 -Laser	48
	3. UV-Quelle	50
	4. Datenerfassung	54
	5. Gasmischapparatur	56
	6. Adsorptionsverhalten von NH_3	58

VI	Meßverfahren	60
	1. NH_3 -Druckbestimmung	60
	2. Durchführung der Messungen	62
	3. Datenverarbeitung	64
VII	Meßergebnisse	68
	1. Diskussion einer typischen Meßkurve	68
	2. Rotationsrelaxation	70
	3. Bestimmung der Besetzungsdichte	80
	3.1 Messung der Absorptionsquerschnitte im UV	80
	3.2 Berechnung der absoluten Besetzungsdichte	83
	4. Nachweis eines superstrahlenden Übergangs von 2^- auf 2^+	90
	5. R-V-Relaxation	93
	5.1 V-V-Austauschprozeß	93
	5.2 Möglichkeit einer R-V-Relaxation	95
	5.3 Experimentelle Überprüfung des R-V-Relaxations- modells	96
	6. (V-R,T)-Relaxation	101
VIII	Diskussion	105
	Anhang : Ratengleichungsmodell für die R-V-Relaxation	109
	Literaturverzeichnis	111

1. Einleitung

Die seit 1971 bekannte IR-Vielphotonenanregung und Dissoziation mehratomiger Moleküle durch Laserstrahlung /1/ hat für die Laserchemie und im besonderen für die Isotopentrennung große Bedeutung erlangt. In zahlreichen Veröffentlichungen der letzten Jahre wurde über dieses noch junge Forschungsgebiet berichtet /2-7/. Gleichzeitig bemühte man sich durch verschiedene theoretische Ansätze um ein Verständnis dieses Phänomens /8, 9/.

Insbesondere da dieser Prozeß auch unter stoßfreien Bedingungen, wie z.B. im Molekularstrahl /10/, beobachtet wurde, sind oft schon die ersten Absorptionsschritte einer derartigen Anregung nicht leicht zu erklären. Die Schwierigkeiten beruhen im wesentlichen darauf, daß infolge der Anharmonizität der jeweiligen Potentialfunktion bei Anregung zu höheren Schwingungsniveaus sich das Absorptionsprofil spektral gegenüber dem monochromatischen Laserlicht immer mehr verschiebt. Allerdings muß sich dies für die Absorption nicht auswirken, da P-, Q-, R-Übergänge zur Verfügung stehen. Eine weitere Kompensationsmöglichkeit ist durch die Intensitätsverbreiterung (power broadening) des Absorptionsprofils gegeben, die bei den sehr hohen Laserintensitäten berücksichtigt werden muß.

Nach den ersten Absorptionsschritten sorgt, wie allgemein anerkannt wird, die große Dichte von Kombinationsschwingungszuständen (Quasi-kontinuum) für eine ausreichende Absorption, so daß Moleküle trotz anharmonischer Verschiebungen weiterhin absorbieren können.

Dissoziation durch CO₂-Laser ist für NH₃ auch unter praktisch stoßfreien Bedingungen von Welge et al. beobachtet worden /11/, was allerdings dem sich anbahnenden und oben skizzierten Verständnis der Vielphotonenanregung zu widersprechen scheint. Die Inversionskopplung bewirkt nämlich schon bei den unteren Schwingungsniveaus eine starke Aufspaltung in Zustände, die sich ausschließlich in ihrer Parität unterscheiden. Da aber die optischen Auswahlregeln nur Übergänge zwischen

Zuständen unterschiedlicher Parität erlauben, hat diese Aufspaltung zur Folge, daß sich die Energieabstände erlaubter und aufeinanderfolgender Schwingungsübergänge um ein Vielfaches von 100 cm^{-1} unterscheiden. Folglich erscheint es äußerst unwahrscheinlich, daß unter diesen Bedingungen mehrere optische Übergänge hintereinander stattfinden, zumal bis zur Dissoziation die Absorption von ca. 35 CO_2 -Laserquanten notwendig wäre. Außerdem ist bei diesem Molekül die oben erwähnte Bedingung einer großen Zustandsdichte nur schlecht erfüllt, die eine weitere wichtige Voraussetzung für Dissoziation durch IR-Vielphotonenanregung darstellt.

Zur Aufklärung der sich in NH_3 bei CO_2 -Laseranregung abspielenden Prozesse wäre es deshalb von großem Interesse, gerade die Besetzung der unteren Schwingungsrotationsniveaus zeitaufgelöst zu beobachten.

Eine derartige Möglichkeit ist durch die Beobachtung von Absorptionsänderungen im elektronischen Spektrum gegeben. Die entsprechenden Übergänge liegen im UV-Gebiet um 220 nm. Mit dieser Methode wurden schon von Ambartzumian et al. an NH_3 intermolekulare Relaxationsvorgänge studiert /12-15/, insbesondere die (V-R,T)-Relaxation, bei der die durch CO_2 -Laseranregung im Schwingungsfreiheitsgrad deponierte Energie auf die Translations- und Rotationsfreiheitsgrade übergeht.

Von Kompa et al. /16/ wurde mit der gleichen Methode das zeitliche Besetzungsverhalten von NH_3 bei CO_2 -Laseranregung bis zum fünften Schwingungsniveau der ν_2 -Normalschwingung beobachtet. Die Messungen wurden bei einem NH_3 -Druck größer als 2 mbar und zusätzlich bei 1 bar Ar durchgeführt und waren folglich stoßdominiert. Sie beschränkten sich im wesentlichen auf die Zustände 1^+ , 1^- und 2^- .

Sowohl die dabei trotz fehlender Resonanz zur jeweiligen Laserfrequenz beobachtete starke 2^- -Besetzung als auch deren Gleichzeitigkeit mit der $1^+/1^-$ -Besetzung erforderte die Annahme einer überraschend starken Stoßkopplung zwischen diesen Zuständen. Da außerdem die gemessene Anzahl der aus dem Grundzustand entfernten Moleküle um etwa einen Faktor 5

größer war als die in den Zuständen 1^+ , 1^- und 2^- nachgewiesenen Moleküle, lag weiterhin die Möglichkeit nahe, daß auch noch wesentlich höherliegende Schwingungsniveaus stark besetzt werden. Ebenso blieb unverständlich, warum die Änderung der 1^+ -Besetzung dreimal so groß war wie die von 1^- , obwohl zwischen diesen beiden Inversionszuständen eine starke Kopplung über NH_3 -Ar-Stöße bestehen muß /17; 18/.

Um also diese noch unverständenen Meßergebnisse bei der Anregung von NH_3 mit CO_2 -Laserstrahlung klären zu können, wurden zunächst die jeweiligen Anregungsverteilungen über die Rotationszustände der betroffenen Schwingungsniveaus berechnet. Des weiteren wurden für die Beobachtung im UV-Gebiet die Quantenzahlen der jeweils spektral erfaßten Schwingungsrotationsniveaus bestimmt. Sowohl die Kenntnis dieser Daten als auch die Meßergebnisse, die mit einer gegenüber /16/ insbesondere bezüglich der spektralen und zeitlichen Auflösung verbesserten Apparatur erhalten wurden, führten schließlich zu einem Verständnis der sich in NH_3 bei CO_2 -Laserbestrahlung abspielenden Prozesse. Gleichzeitig wurde in dieser Arbeit gezeigt, welche bedeutende Rolle Stöße dabei spielen.

II. Spektroskopische Grundlagen

1. Allgemeines

Jedes Molekül kann als schwingungsfähiges System von Punktmassen betrachtet werden, die durch chemische Bindungskräfte an bestimmte Ruhelagen gebunden sind. Es zeigt sich, daß jede Schwingungsbewegung aus einer Überlagerung einer definierten Anzahl von einfachen Fundamentalbewegungen besteht, die als Normalschwingungen bezeichnet werden. Sind diese mit einer Änderung des elektrischen Dipolmomentes verbunden, können sie durch Absorption elektromagnetischer Strahlung angeregt werden.

Die Symmetrie eines Moleküls wird charakterisiert durch die Gesamtheit der erlaubten Symmetrioperationen wie Spiegelung, Inversion und Drehung, bei denen stets Atome der gleichen Art ineinander übergeführt werden und sich somit die Gestalt des Moleküls nicht ändert.

Führt das Molekül Normalschwingungen aus, so kann bei Durchführung einer Symmetrioperation das Vorzeichen der Schwingungswellenfunktion konstant bleiben oder sich ändern. Bleibt bei einer Normalschwingung dieser Symmetriecharakter bei einer Symmetrioperation unverändert, so wird sie als symmetrisch bezüglich dieser Operation bezeichnet.

Normalschwingungen werden klassifiziert nach den Kombinationsmöglichkeiten bezüglich der verschiedenen Symmetriecharaktere. Jede Kombination entspricht einer bestimmten Symmetrierasse. Die Bezeichnung der nicht entarteten Rassen mit A bzw. B bedeutet symmetrisches bzw. antisymmetrisches Verhalten gegenüber der Hauptdrehachse. Zugefügte Indizes 1 bzw. 2 geben das Verhalten bezüglich einer zweiten Symmetrioperation an, z.B. bezüglich einer Spiegelebene. Eine weitere Charakterisierung erfolgt durch ein- bzw. zweifache Striche, die sich auf das Symmetrieverhalten gegenüber einer zur Hauptdrehachse senkrecht stehenden Spiegelebene beziehen.

Totalsymmetrisch wird eine Normalschwingung genannt, wenn sie bezüglich aller Symmetrieoperationen symmetrisch ist. Ihre Bezeichnung wäre dann bei Vorhandensein der zuletzt erwähnten Spiegelebene A_1' , ansonsten A_1 .

Zweifach und dreifach entartete Schwingungen, d.h. solche mit gleicher Frequenz, werden mit E bzw. F bezeichnet.

Wird zusätzlich zur Schwingung noch die Symmetrie bezüglich der Rotation und des elektronischen Zustandes betrachtet, ergibt sich die jeweilige Gesamtrasse.

Interessiert man sich nun für die Energie eines schwingenden und rotierenden Moleküls, so setzt sich diese zusammen aus einem Schwingungsanteil $G(v)$ und einem Rotationsanteil $F(J)$.

Wird nur eine Normalschwingung angeregt und wird diese in erster Näherung als harmonisch angesehen, so ergibt sich für die Schwingungsenergie nach Einsetzen der Potentialfunktion in die Schrödingergleichung

$$G(v) = \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

Hierbei ist v die Schwingungsquantenzahl und $\bar{\nu}_e$ die Schwingungsfrequenz in cm^{-1} . Wird die Anharmonizität der Schwingung berücksichtigt, so muß $G(v)$ als Potenzreihe in $\left(v + \frac{1}{2} \right)$ ausgedrückt werden.

In analoger Weise kann auch die Rotationsenergie für ein symmetrisches Kreismolekül berechnet werden:

$$F(J) = B_v J(J + 1) + C_v K^2 - D_v^J J^2(J + 1)^2 - D_v^{JK} J(J + 1)K^2 - D_v^K K^4 + \dots$$

J ist hierbei die Gesamtdrehimpulsquantenzahl und die Rotationsquantenzahl K bezieht sich auf die Drehimpulskomponente längs der Figuren- oder Hauptdrehachse. B_v und C_v sind die entsprechenden Rotationskonstan-

ten, während die Konstanten D_v jeweils die Zentrifugalausdehnung berücksichtigen. Durch weitere Reihenentwicklungsglieder können noch Korrekturen höherer Ordnung berücksichtigt werden. Durch den Index v wird ausgedrückt, daß sich die einzelnen Rotationskonstanten infolge der Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation jeweils auf einen bestimmten Schwingungszustand beziehen. Die Indizes J, JK, K der Konstanten D_v beziehen sich auf die Zentrifugalausdehnung in Abhängigkeit von den Kombinationsmöglichkeiten der einzelnen Rotationsbewegungen. Die Energie eines Zustandes ist somit durch die ihn definierenden Quantenzahlen bestimmt.

Die Auswahlregeln legen nun fest, welche Zustände durch Absorption oder Emission elektromagnetischer Strahlung ineinander übergehen können, wobei die Energiedifferenz ΔE der beteiligten Zustände über $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ die Frequenz ν oder die Wellenlänge λ der entsprechenden Spektrallinie ergibt.

2. Moleküleigenschaften von NH_3

Im folgenden werden nur Ammoniakmoleküle der Isotopenzusammensetzung $^{14}\text{NH}_3$ betrachtet. Aufgrund der natürlichen Isotopenverhältnisse $^{14}\text{N} : ^{15}\text{N} = 340 : 1$ bzw. $\text{H} : \text{D} = 700 : 1$ /19/ spielen andere Molekülisotope wie $^{15}\text{NH}_3$, NDH_2 , ND_2H , ND_3 als Bestandteile des untersuchten NH_3 -Gases keine Rolle.

Im elektronischen Grundzustand ist NH_3 ein pyramidales Molekül, wobei sich das N-Atom 38.6 pm über der durch die drei H-Atome festgelegten Ebene befindet. Der Abstand von N- zu H-Atom beträgt 101.2 pm /20/.

2.1. Symmetrieeigenschaften und Normalschwingungen

NH_3 hat eine dreizählige Symmetrieachse C_3 , welche auf der Ebene der H-Atome senkrecht steht und durch das N-Atom hindurchgeht. Es besitzt

zusätzlich drei Symmetrieebenen σ_v , die jeweils durch diese Achse und ein H-Atom verlaufen. NH_3 gehört somit zur Punktgruppe C_{3v} und ist ein symmetrischer Kreisel.

Im ersten elektronisch angeregten Zustand ist NH_3 planar /21/. Dieser Zustand besitzt folglich eine weitere Symmetrieebene σ_h senkrecht zur dreizähligen Symmetrieachse und gehört somit zur Punktgruppe D_{3h} . Ebenfalls in /21/ wurde nachgewiesen, daß die Eigenfunktion des unteren Schwingungsniveaus bezüglich σ_h antisymmetrisch ist. Folglich ist der zugehörige Symmetrietyp des elektronisch angeregten Zustandes A_2'' , was für die elektronischen Übergänge gemäß den in Kap. II 3. aufgeführten Auswahlregeln von Bedeutung ist.

NH_3 besitzt 6 Normalschwingungen: Erstens eine totalsymmetrische Streck-schwingung, was besagt, daß die volle Symmetrie der Gleichgewichtslage beibehalten wird. Sie wird üblicherweise mit ν_1 bezeichnet und ihre Frequenz liegt bei 3336 cm^{-1} . Zweitens eine totalsymmetrische Knick-schwingung ν_2 (Abb. 1), deren Frequenz im Bereich der CO_2 -Laseremission bei 932.5 cm^{-1} liegt und die deswegen hier von besonderem Interesse ist. Der zugehörige Symmetrietyp ist A_1 . Drittens und viertens schließlich gibt es zwei jeweils zweifach entartete Schwingungen, nämlich die Streck-schwingung ν_3 und die Biegeschwingung ν_4 , deren Frequenzen bei 3444 bzw. 1627 cm^{-1} liegen.

2.2 Inversionsaufspaltung

NH_3 besitzt als pyramidales und symmetrisches Kreiselmolekül zwei räumlich unterschiedliche Konfigurationen, je nachdem ob sich die Ebene der H-Atome (H_3 -Ebene) links oder rechts vom N-Atom befindet. Beide können durch Inversion am im Massenzentrum liegenden Ursprung ineinander übergehen. Denkt man sich die einzelnen H-Atome durchnummeriert, so ist eine Überführung von einer Konfiguration in die andere durch eine räumliche Drehung nicht möglich. Dies führt infolge der energetisch gleichwertig-

gen Konfigurationen zu einer zweifachen Entartung, die allerdings, wie anschließend beschrieben, aufgehoben wird. Die beiden zugehörigen Wellenfunktionen unterscheiden sich ausschließlich in ihrer Parität, da bei der Inversion alle Kernkoordinaten ihr Vorzeichen wechseln.

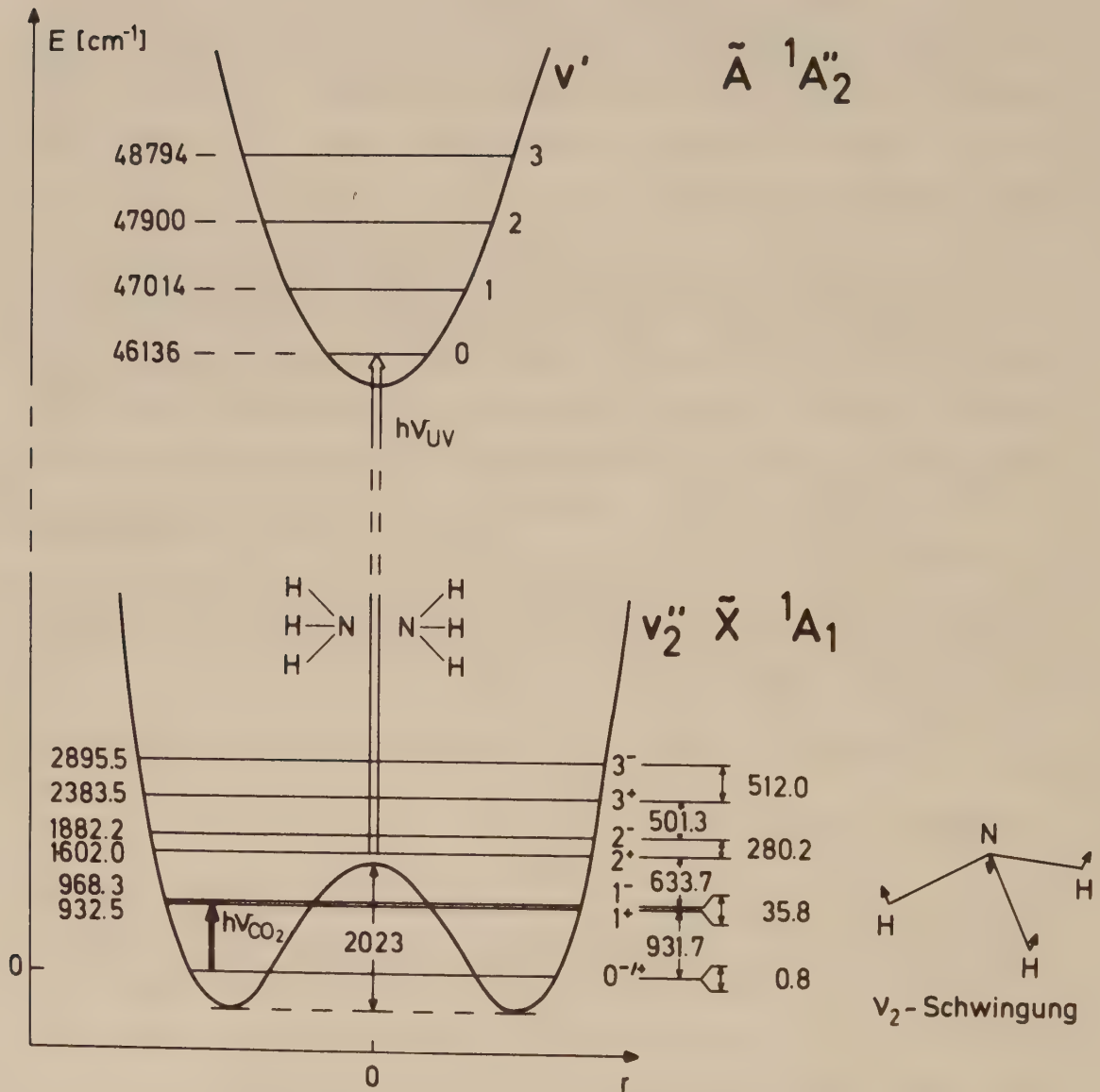


Abb. 1 Potentialfunktion der v_2 -Normalschwingung und des ersten elektronisch angeregten Zustandes. r ist der Abstand zwischen N-Atom und der H_3 -Ebene. Zahlenangaben aus [22, 23/

Eine Änderung der Konfiguration kann dadurch geschehen, daß die H_3 -Ebene sich auf die andere Seite bezüglich des N-Atoms bewegt, welches sich annähernd im Massenschwerpunkt befindet. Die dazu notwendige Energie ist durch die Höhe der Potentialbarriere gegeben, die sich zwischen den beiden Potentialminima erhebt, die den Gleichgewichtskonfigurationen zuzuordnen sind. Für Energien oberhalb der Potentialbarriere ist ein Übergang von einer Konfiguration zur anderen klassisch möglich, aber infolge des quantenmechanischen Tunneleffektes auch für energetisch tieferliegende Zustände.

Die entsprechende Potentialfunktion ist in Abb. 1 dargestellt, wobei die Abszisse durch den Abstand r des N-Atoms zur Ebene der H-Atome gegeben ist. Die Variation von r ist bei der ν_2 -Knickschwingung wesentlich größer als bei den anderen Normalschwingungen.

Für die quantenmechanische Beschreibung geht man von getrennten Eigenfunktionen ψ_l und ψ_r aus, die den beiden Konfigurationen zugeordnet sind, je nachdem ob sich die H-Atome in der linken oder rechten Potentialmulde befinden. Aufgrund der Entartung der beiden Zustände ergibt sich die richtige Eigenfunktion durch die symmetrische bzw. antisymmetrische Kombination dieser Eigenfunktionen:

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_l + \psi_r) ; \quad \psi_s(r) = \psi_s(-r)$$

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_l - \psi_r) ; \quad \psi_a(r) = -\psi_a(-r)$$

Da die beiden Konfigurationen, beschrieben durch $|\psi_l\rangle$ und $|\psi_r\rangle$, bei endlicher Höhe der Potentialbarriere koppeln, wird die Entartung aufgehoben und man spricht von einer Inversionsaufspaltung. Die Energie von $|\psi_s\rangle$ sei E_0 , die von $|\psi_a\rangle$ sei $E_0 + \Delta E$. Die jeweilige Zeitabhängigkeit ergibt sich dann zu

$$|\psi_s\rangle e^{-2\pi i E_0 t/h} ; \quad |\psi_a\rangle e^{-2\pi i (E_0 + \Delta E) t/h}$$

Geht man davon aus, daß sich das N-Atom zum Zeitpunkt $t = 0$ auf der linken Seite befindet, wird das Gesamtsystem zu diesem Zeitpunkt durch die Wellenfunktion

$$|\psi\rangle = |\psi_l\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_s\rangle + |\psi_a\rangle)$$

beschrieben. Wird die zeitliche Entwicklung des Zustandsvektors mitberücksichtigt, ergibt sich

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_s\rangle + |\psi_a\rangle e^{2\pi i \Delta E t / h}) e^{2\pi i E_0 t / h}$$

nach einer Zeit $t = \hbar / 2 \Delta E = 1/2 \nu_0$ lautet der Zustandsvektor

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_s\rangle - |\psi_a\rangle) e^{2\pi i E_0 t / h} = |\psi_r\rangle e^{2\pi i E_0 t / h}$$

was bedeutet, daß das N-Atom sich auf die rechte Seite bewegt hat. Somit ist durch die Größe der Inversionsaufspaltung ΔE auch die Inversionsfrequenz ν_0 gegeben, die ein Maß dafür darstellt, nach welcher Zeit sich das N-Atom auf der anderen Seite der H_3 -Ebene befindet. Für den Grundzustand ergibt sich $t = 1/2 \nu_0 = 2.08 \times 10^{-11} \text{ s}$. In dieser Zeit werden 600 Oszillationen von ν_2 durchgeführt.

Für über der Potentialbarriere liegende Schwingungsniveaus wird der entsprechende energetische Abstand mit wachsender Schwingungsquantenzahl ν_2 immer größer. Der Einfluß der Potentialbarriere verringert sich und das Potential kann für diese höher liegenden Schwingungsniveaus immer besser durch das eines harmonischen Oszillators mit zweimal breiterer Potentialkurve angenähert werden. Aus diesem Grunde entspricht die Größe der Inversionsaufspaltung bei hohem ν_2 etwa dem halben Energieabstand zweier aufeinanderfolgender Schwingungsniveaus.

In Abb. 1 ist die Lage einiger Energieniveaus und der energetische Ab-

stand zwischen den einzelnen Inversionszuständen der ν_2 -Normalschwingung eingezeichnet. Die Unterscheidung zwischen den beiden Inversionszuständen einer Schwingung erfolgt je nach Parität durch ein Plus- oder Minuszeichen.

3. Auswahlregeln

Die Art der Spektren wird über die Auswahlregeln durch die Quantenzahlen und Symmetrieeigenschaften der beteiligten Zustände bestimmt.

Der Zustand eines Moleküls wird durch seine Eigenfunktion ψ beschrieben. Diese kann unter Zugrundelegung der Born-Oppenheimer-Näherung als Produkt

$$\psi = \psi_e \psi_v \psi_r$$

geschrieben werden, wobei ψ_e die Elektronen-, ψ_v die Schwingungs- und ψ_r die Rotationseigenfunktion ist. ψ_e , ψ_v , ψ_r werden dabei als gegenseitig entkoppelt betrachtet.

Durch Absorption oder Emission elektrischer Dipolstrahlung kann ein Molekül von einem Zustand $|\psi''\rangle$ in einen Zustand $|\psi'\rangle$ übergehen, wenn das Matrixelement des elektrischen Dipolmoments $\vec{\mu}$ ungleich Null ist:

$$\langle \psi' | \vec{\mu} | \psi'' \rangle \neq 0$$

Die Vektorkomponenten von $\vec{\mu}$ sind gegeben durch $\mu_x = \sum_i e_i x_i$, $\mu_y = \sum_i e_i y_i$, $\mu_z = \sum_i e_i z_i$, wobei e_i die Ladung des Teilchens i mit den Ortskoordinaten x_i , y_i , z_i darstellt.

Daraus ergeben sich im Rahmen der obigen Näherung getrennte Auswahlregeln für die Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsniveaus.

Alle Auswahlregeln, die bei der spektroskopischen Untersuchung von NH_3 eine Rolle spielen, sind nachstehend aufgeführt:

a) Gesamtdrehimpuls J :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (J = 0 \longleftrightarrow J = 0)$$

Diese Auswahlregel führt in den Spektren zur Ausbildung von P-Serien ($\Delta J = -1$), Q-Serien ($\Delta J = 0$) und R-Serien ($\Delta J = +1$). Siehe Abb. 5.

b) Drehimpulskomponente K in Richtung der Symmetrieachse:

$$\Delta K = 0$$

Diese Auswahlregel gilt, da das Übergangsmoment der ν_2 -Schwingung parallel zur Molekülachse liegt. Die entsprechenden Banden werden als Parallelbanden bezeichnet.

c) Schwingungsquantenzahl v bei elektronischem Übergang:

$$\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Daraus ergibt sich die Entstehung von Bandenprogressionen (Abb. 8).

d) Parität der Gesamtwellenfunktion:

$$+ \longleftrightarrow -, + \longleftrightarrow +, - \longleftrightarrow -$$

e) Gesamtrasse für Moleküle des Symmetrietyps C_{3v} :

$$A_1 \longleftrightarrow A_2, E \longleftrightarrow E$$

Werden nur Übergänge zwischen Rotationszuständen betrachtet, gilt:

$$A \longleftrightarrow A, E \longleftrightarrow E, A \longleftrightarrow E$$

Diese Auswahlregel ist auch für Stoßübergänge gültig, wenn auch nicht mit der Strenge, die für optische Übergänge gilt /18/.

Für Niveaus mit $K = 3n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) bleibt die Rotations-eigenfunktion bei Drehung um 120° unverändert, und sie gehören deswegen zur Rasse A. Dies ist für Niveaus mit $K \neq 3n$ nicht der Fall, weshalb diese zur Rasse E gehören. Da die Schwingungseigenfunktion von v_2 zur Rasse A_1 gehört und ψ_e ebenfalls totalsymmetrisch ist, bleibt die durch die Rotationseigenfunktion festgelegte Rasse als Gesamtrasse erhalten.

4. Linienverbreiterung

Die natürliche Linienbreite eines Überganges, die über die Heisenberg-sche Unschärferelation durch die Strahlungslebensdauer des jeweiligen Ausgangszustandes gegeben ist, kann durch verschiedene Einflüsse verbreitert werden.

Als erstes ist der Doppler-Effekt zu erwähnen, der eine gaußförmige Linienform verursacht. Für NH_3 gilt bei Zimmertemperatur $\Delta\bar{\nu}/\bar{\nu} = 1.5 \times 10^{-6}$, wobei $\Delta\bar{\nu}$ die halbe Breite bei der Hälfte des Maximums bedeutet. Das ergibt bei 50.000 cm^{-1} oder 200 nm für $\Delta\bar{\nu}$ 0.075 cm^{-1} . Dies ist im vorliegenden Fall gegenüber den Einflüssen von Druck- und Intensitätsverbreiterung, auf die nachstehend noch weiter eingegangen wird, zu vernachlässigen.

Eine Linienverbreiterung kann durch Prädissoziation verursacht werden, die dadurch entsteht, daß durch die Potentialkreuzung zweier elektronischer Zustände ein Übergang von einem bindenden in das Dissoziationskontinuum des anderen erfolgt. Dies ist möglich, wenn das zweite Potential abstoßend ist oder dessen Dissoziationsgrenze tiefer liegt.

4.1 Druckverbreiterung

Die Druckverbreiterung wird durch die Wechselwirkung beim Stoß zweier Moleküle verursacht.

Zum Verständnis der Druckverbreiterung geht man davon aus, daß die Dauer eines Stoßes klein ist verglichen mit der mittleren Zeit τ zwischen einzelnen Stößen. Man betrachtet dann die Moleküle als harmonische Oszillatoren mit der Frequenz $\bar{\nu}_0$. Entsprechend der mittleren Stoßzeit τ wird jeweils zu einem bestimmten Zeitpunkt die Phase dieser Oszillatoren gestört, und zwar derart, daß keine Phasenbeziehung mehr existiert zwischen den Zeitpunkten vor und nach einem Stoß. Die mittlere Länge der ungestörten Wellenzüge ist durch die mittlere Stoßzeit τ bestimmt. Über eine Fourieranalyse ist das Frequenzspektrum und somit das Linienprofil erhältlich.

Eine auf diesen Überlegungen basierende Theorie, die mit den Experimenten in gutem Einklang steht, ist von Van Vleck und Weisskopf /24/ entwickelt worden. Für den Absorptionskoeffizienten $\alpha(\bar{\nu})$ erhalten sie folgende Beziehung:

$$\alpha(\bar{\nu}) = \frac{S}{\pi} \left[\frac{\Delta\bar{\nu}}{(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^2 + \Delta\bar{\nu}^2} + \frac{\Delta\bar{\nu}}{(\bar{\nu} + \bar{\nu}_0)^2 + \Delta\bar{\nu}^2} \right]$$

S: absolute Linienstärke

$\Delta\bar{\nu} = 1/(2\pi\tau c)$: halbe Halbwertsbreite

τ : mittlere Stoßzeit

Für das hier interessierende Infrarotgebiet ist $\Delta\bar{\nu} \ll \bar{\nu}_0$ eine gute Näherung, so daß man für das Gebiet um $\bar{\nu}_0$ den zweiten Summanden in obenstehender Gleichung vernachlässigen kann. Damit ergibt sich für $\alpha(\bar{\nu})$ eine "Lorentz-Kurve":

$$\alpha(\bar{\nu}) = \frac{S}{\pi} \left[\frac{\Delta\bar{\nu}}{(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^2 + \Delta\bar{\nu}^2} \right]$$

4.2. Intensitätsverbreiterung

Die Intensitätsverbreiterung hat ihre Ursache in der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischem Feld und molekularen Energieniveaus. Sie ist stets vorhanden, beeinflusst jedoch die beobachtete Linienform erst bei hohen Intensitäten, insbesondere wenn dann Doppler- und Druckverbreiterung von vergleichsweise geringer Bedeutung sind.

Zur Berechnung der Intensitätsverbreiterung soll hier von einem Zweizustandssystem ausgegangen werden, welches beschrieben wird durch den Hamiltonoperator H_0 und einem zu $\hbar\omega_0$ nahezu resonanten monochromatischen elektromagnetischen Feld, welches als Störterm H' zu H_0 addiert wird. Die stationären Lösungen $\psi_1(r,t) = u_1(r)\exp(-i\omega_1 t)$ und entsprechend $\psi_2(r,t)$ seien bekannt, wobei $u_1(r)$ bzw. $u_2(r)$ die Eigenfunktionen von H_0 und $\hbar\omega_1$ bzw. $\hbar\omega_2$ die entsprechenden Eigenwerte darstellen. Da das elektromagnetische Feld Übergänge zwischen den Niveaus induziert, werden die Wahrscheinlichkeitsamplituden C_1 und C_2 der allgemeinen Wellenfunktion $\psi(r,t)$ zeitabhängig:

$$\psi(r,t) = C_1(t) \psi_1(r,t) + C_2(t) \psi_2(r,t)$$

Die allgemeine Wellenfunktion $\psi(r,t)$ muß der zeitabhängigen Schrödingergleichung genügen:

$$i \hbar \dot{\psi}(r,t) = H \psi(r,t) , \quad H = H_0 + H'$$

Unter der Annahme eines Störoperators

$$H' = - e \vec{r} \cdot \vec{E}_0 \cos \omega t$$

ergibt sich für die Wahrscheinlichkeitsamplituden unter Zugrundelegung der "rotating wave approximation" und bei Vernachlässigung von Relaxationsprozessen folgendes Gleichungssystem:

$$\frac{d}{dt} C_1(t) = \frac{1}{2} i \frac{\mu E_0}{\hbar} e^{i(\omega_0 - \omega)t} C_2(t)$$

$$\frac{d}{dt} C_2(t) = \frac{1}{2} i \frac{\mu E_0}{\hbar} e^{-i(\omega_0 - \omega)t} C_1(t)$$

Hierbei bedeutet $\mu = e r$ das elektrische Dipolmatrixelement. Nach Rabi /25/ ist eine exakte Lösung möglich. Unter den Anfangsbedingungen $|C_1(t=0)|^2 = 1$ und $|C_2(t=0)|^2 = 0$ ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit $|C_2(t)|^2$, also daß sich das System im oberen Zustand 2 befindet:

$$|C_2(t)|^2 = \frac{\left(\frac{\mu E_0}{2\hbar}\right)^2}{\left(\frac{\omega_0 - \omega}{2}\right)^2 + \left(\frac{\mu E_0}{2\hbar}\right)^2} \sin^2 \left(\left[\left(\frac{\omega_0 - \omega}{2}\right)^2 + \left(\frac{\mu E_0}{2\hbar}\right)^2 \right]^{1/2} t \right)$$

Daraus sieht man, daß die Wahrscheinlichkeit, das System im oberen Zustand zu finden von der Feldstärke bzw. Intensität des elektromagnetischen Feldes, mit der das System wechselwirkt, abhängt. Für wachsende Intensitäten wird das Profil von $|C_2(t)|^2$ breiter. Dies bedeutet eine spektrale Verbreiterung bezüglich der Wechselwirkung von System und elektromagnetischem Feld, die allgemein als "power broadening" oder Intensitätsverbreiterung bezeichnet wird. In Kap. III 2. c wird diese für den vorliegenden Fall berechnet.

Der Zusammenhang zwischen der Kreisfrequenz ω und der im vorigen Abschnitt verwendeten Wellenzahl $\bar{\nu}$ ist durch $\omega = 2\pi c \bar{\nu}$ gegeben, wobei c die Lichtgeschwindigkeit ist.

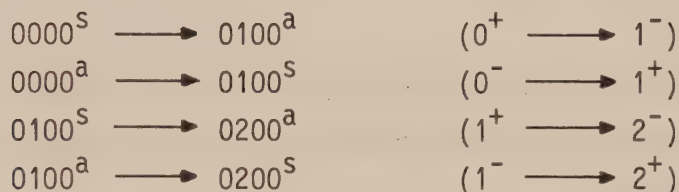
Eine ausführliche Herleitung der Intensitätsverbreiterung ist in /26/ gegeben. Die aus obigem ableitbare Beziehung für den Absorptionskoeffizienten $\alpha(\bar{\nu})$ ist unter Einbeziehung der Druckverbreiterung in Kap. III 2. angegeben.

III. Berechnung spektroskopischer Daten

1. Bestimmung der NH_3 -Übergänge bei CO_2 -Laseranregung

In diesem Kapitel soll untersucht werden, welche CO_2 -Laserlinien von NH_3 absorbiert und welche Zustände dabei besetzt werden. Es ist dann eine gezielte Auswahl unter den verschiedenen CO_2 -Laserlinien möglich.

Einige Autoren, insbesondere /27, 28, 29/, haben das Absorptionsspektrum von NH_3 in dem Gebiet um $10\ \mu\text{m}$ studiert und dabei die Molekülkonstanten für folgende Schwingungsübergänge der ν_2 -Normalschwingung bestimmt:



Die Schwingungsquantenzahlen für die einzelnen Normalschwingungen sind in ihrer natürlichen Reihenfolge angegeben, wobei der Index s bzw. a den Zustand als symmetrisch bzw. antisymmetrisch kennzeichnet. Da im folgenden aber ausschließlich die ν_2 -Normalschwingung behandelt wird und die Schwingungsquanten der anderen Normalschwingungen jeweils Null sind, wird im weiteren die eingeklammerte Schreibweise verwendet, die nur noch die Quantenzahlen von ν_2 enthält. Der Index + bzw. - bezieht sich auf die einzelnen Inversionszustände.

Mit Hilfe der in Tabelle 1 aufgelisteten Molekülkonstanten werden unter Berücksichtigung der Auswahlregeln die Wellenzahlen aller Schwingungsrotationsübergänge berechnet. Die dabei verwendete Beziehung, die die einzelnen Konstanten mit den Quantenzahlen des jeweiligen Anfangs- und Endzustands verknüpft, ist für das Beispiel des $0^- \longrightarrow 1^+$ -Überganges angegeben (s. Kap. II 1.):

$$\begin{aligned}
 \bar{\nu}(0^- \longrightarrow 1^+) &= \bar{\nu}_0(0^- \longrightarrow 1^+) + s_{B_1} J'(J' + 1) - a_{B_0} J''(J'' + 1) + \\
 &+ (s_{C_1} - s_{B_1} + a_{B_0} - a_{C_0}) K^2 - s_{D_1}^J (J'(J' + 1))^2 + \\
 &+ a_{D_0}^J (J''(J'' + 1))^2 - s_{D_1}^{JK} J'(J' + 1) K^2 + \\
 &+ a_{D_0}^{JK} J''(J'' + 1) K^2 + (a_{D_0}^K - s_{D_1}^K) K^4 + \\
 &+ s_{H_1}^J (J'(J' + 1))^3 - a_{H_0}^J (J''(J'' + 1))^3 + \\
 &+ s_{H_1}^{JK} (J'(J' + 1) K)^2 - a_{H_0}^{JK} (J''(J'' + 1) K)^2 + \\
 &+ s_{H_1}^{KK} J'(J' + 1) K^4 - a_{H_0}^{KK} J''(J'' + 1) K^4 + \\
 &+ (s_{H_1}^K - a_{H_0}^K) K^6
 \end{aligned}$$

Entsprechend der üblichen Nomenklatur beziehen sich alle "zweigestrichenen" Quantenzahlen auf den unteren und alle "eingestrichenen" auf den oberen Zustand.

Tabelle 1 Spektroskopische Konstanten in cm^{-1} für die ν_2 -Bande von $^{14}\text{NH}_3$

$0^- \longrightarrow 1^+ \quad /29/$		$0^+ \longrightarrow 1^- \quad /29/$	
$\bar{\nu}_0$	931.6407	$\bar{\nu}_0$	968.1147
$s_{C_1} - s_{B_1} + a_{B_0} - a_{C_0}$	- 0.26906	$a_{C_1} - a_{B_1} + s_{B_0} - s_{C_0}$	- 0.01117
$a_{D_0}^K - s_{D_1}^K$	- 6.148×10^{-4}	$s_{D_0}^K - a_{D_1}^K$	1.714×10^{-4}
$s_{H_1}^K - a_{H_0}^K$	- 7.41×10^{-7}	$a_{H_1}^K - s_{H_0}^K$	1.18×10^{-8}

$1^+ \longrightarrow 2^-$ /29/	$1^- \longrightarrow 2^+$ /28, 29/
$\bar{\nu}_0$ 949.656 $a_{C_2} - a_{B_2} + s_{B_1} - s_{C_1}$ 0.4699 $s_{D_1^K} - a_{D_2^K}$ 1.07×10^{-3}	$\bar{\nu}_0$ 629.379 $s_{C_2} - s_{B_2} + a_{B_1} - a_{C_1}$ - 0.5062 $a_{D_1^K} - s_{D_2^K}$ 35.158×10^{-4}
a_{B_0} 9.94188 $a_{D_0^J}$ 8.381×10^{-4} $a_{D_0^{JK}}$ - 15.51×10^{-4} $a_{H_0^J}$ 2.23×10^{-7} $a_{H_0^{JJK}}$ - 7.65×10^{-7} $a_{H_0^{JKK}}$ 8.36×10^{-7}	s_{B_0} 9.94593 $s_{D_0^J}$ 8.114×10^{-4} $s_{D_0^{JK}}$ - 15.51×10^{-4} $s_{H_0^J}$ - 3.70×10^{-7} $s_{H_0^{JJK}}$ 16.31×10^{-7} $s_{H_0^{JKK}}$ - 29.93×10^{-7}
a_{B_1} 9.88932 $a_{D_1^J}$ 6.754×10^{-4} $a_{D_1^{JK}}$ - 12.52×10^{-4} $a_{H_1^J}$ - 3.81×10^{-7} $a_{H_1^{JJK}}$ 16.68×10^{-7} $a_{H_1^{JKK}}$ - 31.26×10^{-7}	s_{B_1} 10.06983 $s_{D_1^J}$ 11.212×10^{-4} $s_{D_1^{JK}}$ - 24.03×10^{-4} $s_{H_1^J}$ 4.73×10^{-7} $s_{H_1^{JJK}}$ - 19.07×10^{-7} $s_{H_1^{JKK}}$ 24.70×10^{-7}
a_{B_2} 9.6949 $a_{D_2^J}$ 3.41×10^{-4} $a_{D_2^{JK}}$ - 2.64×10^{-4}	s_{B_2} 10.1879 $s_{D_2^J}$ 1.24×10^{-5} $s_{D_2^{JK}}$ 27.345×10^{-4}

Die so für die einzelnen Übergänge berechneten Wellenzahlen wurden mit zahlreichen Absorptionsfrequenzen verschiedener Arbeiten /27 - 31/ verglichen. Hierbei ergibt sich bis auf wenige Ausnahmen eine gute Übereinstimmung innerhalb der nachstehend angegebenen Fehlergrenzen:

$$0^- \longrightarrow 1^+ : |\bar{\nu}_{\text{exp}} - \bar{\nu}_{\text{ber}}| < 0.02 \text{ cm}^{-1}$$

$$0^+ \longrightarrow 1^- : \quad \quad \quad " \quad \quad \quad < 0.05 \text{ "}$$

$$1^+ \longrightarrow 2^- : \quad \quad \quad " \quad \quad \quad < 0.2 \text{ "}$$

$$1^- \longrightarrow 2^+ : \quad \quad \quad " \quad \quad \quad < 0.1 \text{ "}$$

Die größere Ungenauigkeit bei den Übergängen von $v = 1 \longrightarrow v = 2$ ist aufgrund der für diesen Fall weniger gut bekannten Molekülkonstanten verständlich.

Folgende Fälle liegen außerhalb der angegebenen Fehlergrenzen, wobei die experimentelle Genauigkeit stets $< 0.03 \text{ cm}^{-1}$ ist:

$$\text{a) } sQ (15,13) : |\bar{\nu}_{\text{exp}} - \bar{\nu}_{\text{ber}}| = 0.2 \text{ cm}^{-1} \quad /31/$$

$$\text{b) } 2sQ (7,7) : \quad \quad \quad " \quad \quad \quad = 0.5 \text{ "} \quad /31/$$

$$\text{c) } 2aQ (8,8) : \quad \quad \quad " \quad \quad \quad = 0.25 \text{ "} \quad /27/$$

$$2aQ (9,9) : \quad \quad \quad " \quad \quad \quad = 0.7 \text{ "} \quad /27/$$

$$2aR (7,7) : \quad \quad \quad " \quad \quad \quad = 0.4 \text{ "} \quad /27/$$

Bei a) und b) handelt es sich wohl um Meßfehler, denn die Nachbarlinien

von a) weichen nur um 0.01 cm^{-1} von der berechneten Lage ab (Meßfehler: 0.001 cm^{-1}) und für b) reproduziert die berechnete Lage die gemessenen Absorptionskoeffizienten /32/ (Meßfehler: 4.4%) bis auf 3%, während bei Verwendung des experimentellen Wertes die Abweichung 21% beträgt. Für die Abweichung im Fall c) ist keine Erklärung gefunden worden. Da aber unter CO_2 -Laserbestrahlung ein Übergang von 1^- nach 2^+ aus energetischen Gründen sehr unwahrscheinlich ist (s. Abb. 1), sind die hier vorliegenden Diskrepanzen nicht weiter von Bedeutung.

Die Genauigkeit bei der Berechnung der Wellenzahlen ist somit völlig ausreichend, um festzustellen, welche CO_2 -Laserlinien zu welchem Übergang in NH_3 nahezu resonant sind.

2. Bestimmung der IR-Absorptionskoeffizienten

Um eine Aussage darüber machen zu können, wie stark bei einer bestimmten CO_2 -Laserlinie die einzelnen Schwingungsrotationsniveaus besetzt werden, wurde für alle in der Nähe der Resonanz liegenden Übergänge der zugehörige Absorptionskoeffizient nach folgender Formel bestimmt, die sowohl die Druck- als auch die Intensitätsverbreiterung berücksichtigt (s. Kap. II 4.1. und II 4.2.). Für die vorliegenden Verhältnisse ist nach Kap. II 4. die Dopplerverbreiterung vernachlässigbar.

$$\alpha(\bar{\nu}) = \frac{S \times [\gamma^2 + (\mu E/hc)^2]^{1/2}}{\pi[(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^2 + \gamma^2 + (\mu E/hc)^2]} \quad ; \quad [\alpha] = \text{atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

S	: absolute Linienstärke [$\text{cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$]
γ	: halbe Halbwertsbreite aufgrund von Druckverbreiterung
$(\mu E/hc)$	: halbe Halbwertsbreite aufgrund von Intensitätsverbreiterung
μ	: Übergangsdipolmatrixelement
E	: elektrische Feldstärke des Laserlichts
$(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)$	: Wellenzahldifferenz zwischen CO_2 -Laseremission und NH_3 -Absorption

Die Werte für die Druck- und Intensitätsverbreiterung sind durch die experimentellen Bedingungen festgelegt. Die Wellenzahldifferenz ($\bar{\nu} - \bar{\nu}_0$) ist entsprechend Kap. III 1. zu berechnen. Die Berechnung der absoluten Linienstärke ist im folgenden Unterabschnitt dargestellt.

a) Berechnung der absoluten Linienstärke

Die absolute Linienstärke S wird für die einzelnen Übergänge gemäß folgender Beziehung bestimmt /33/:

$$S(J', J'', K) = S_{\text{band}} H(J'', K) g(J'', K) \exp[-E(J'', K)/kT]/Q(T)$$

$$S_{\text{band}} = 560 \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1} : \text{totale Linienstärke der Bande /33/}$$

$H(J, K)$: Hönl-London-Faktoren:

$$H = \begin{cases} (J^2 - K^2)/J(2J + 1) & \text{für den P-Zweig} \\ K^2/J(J + 1) & \text{für den Q-Zweig} \\ [(J + 1)^2 - K^2] / (J + 1)(2J + 1) & \text{für den R-Zweig} \end{cases}$$

$g(J, K)$: statistische Gewichte:

$$g = \begin{cases} 0 & \text{wenn } K = 0 \text{ und } J \text{ gerade (s) oder ungerade (a) ist} \\ 4(2J + 1) & \text{wenn } K = 0 \text{ und } J \text{ ungerade (s) oder gerade (a) ist} \\ 4(2J + 1) & \text{wenn } K \text{ ein Vielfaches von 3 ist, für alle } J \\ 2(2J + 1) & \text{für alle anderen } K\text{-Werte, für alle } J \end{cases}$$

$$E(v, J, K) = \bar{\nu}_0 + B_J(J + 1) + (C - B)K^2 - D_J J^2(J + 1)^2 - D_{JK} J(J + 1)K^2 - D_K K^4$$

Die benutzten Konstanten sind /29/ entnommen.

$Q = 570$: Zustandssumme

Für die Zustandssumme gilt nach /34/ näherungsweise:

$$Q = \sqrt{\frac{\pi}{B^2 C}} (kT/hc)^3 = 1.02718 \sqrt{\frac{T^3}{B^2 C}}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$\left. \begin{array}{l} B = 9.9443 \text{ cm}^{-1} \\ C = 6.196 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} \text{ Molekülkonstanten}$$

Nach der noch notwendigen Berücksichtigung des Kernspineinflusses auf das statistische Gewicht und der zweifachen Entartung aller Zustände mit $K = 0$ ergibt sich für Q der angegebene Wert.

In /33/ ist ein Vergleich einiger auf diese Weise bestimmter Linienstärken mit experimentellen Werten aus /35/ durchgeführt. Es zeigt sich dabei eine sehr gute Übereinstimmung. Folglich kann dieses Verfahren zur Linienstärkenbestimmung mit guter Berechtigung für alle hier interessierenden Übergänge angewandt werden.

b) Berücksichtigung aller Übergänge

Um auf das eigentliche Ziel, nämlich der Bestimmung des GesamtabSORPTIONSKOEFFIZIENTEN zurückzukommen, müssen nun die für die einzelnen Übergänge berechneten AbsORPTIONSKOEFFIZIENTEN addiert werden.

Eine Überprüfung, ob alle zum GesamtabSORPTIONSKOEFFIZIENTEN beitragenden Übergänge berücksichtigt sind, erfolgt durch Vergleich mit experimentell bestimmten AbsORPTIONSKOEFFIZIENTEN /32, 36, 37/. Da die angegebenen Werte bei den einzelnen Arbeiten zum Teil stark voneinander abweichen, wird zum Vergleich die am verlässlichsten erscheinende Arbeit /32/ verwendet.

Bei der Berechnung von α sind nun die dort experimentell gegebenen Bedingungen zu berücksichtigen, insbesondere daß bei 1 atm N_2 und sehr geringem NH_3 -Anteil - Vernachlässigung von Selbstverbreiterung - gemessen wurde. Nach /38/ ergibt sich damit $\gamma = 0.1 \text{ cm}^{-1}$. Demgegenüber ist die Intensitätsverbreiterung von $< 0.001 \text{ cm}^{-1}$ (Dauerstrichlaser) zu vernachlässigen.

Unter Berücksichtigung folgender Punkte kann eine sehr gute Übereinstimmung mit den in /32/ gemessenen Werten erzielt werden:

- a) insbesondere bei Absorptionslinien mit großer Linienstärke sind aufgrund der Stoßverbreiterung auch Linien zu berücksichtigen, deren Abstand zur Laserlinie bis zu 5 cm^{-1} beträgt.
- b) Es ist auch Absorption von 1^+ nach 2^- zu berücksichtigen, und zwar infolge der thermischen Besetzung von 1^+ , die gemäß der Boltzmann-Verteilung bei 300 K 1% beträgt.
- c) Bei Linien, bei denen der Absorptionskoeffizient wesentlich von Übergängen von 1^+ nach 2^- beeinflusst wird, ist aufgrund der gleichzeitig erfolgenden Strahlungsbesetzung von 1^+ bzw. 1^- von einer überthermischen Besetzung dieser Zustände auszugehen. Es wurde folglich anstatt der thermisch bedingten Besetzung von 1% versuchsweise eine solche von 1.5% angenommen, die einer Temperatur von 325 K entspricht. Diese Annahme führte zum Erfolg und erscheint auch bei Benutzung eines Dauerstrichlasers und einer ständigen V-T-Relaxation (Schwingung $\longleftrightarrow$ Translation) vernünftig.

Die Abweichung zwischen gemessenen (Meßfehler: 5%) und derart berechneten Absorptionskoeffizienten ist in nahezu allen Fällen deutlich kleiner als 20%, im Mittel etwa 10%.

Als Beispiel für die gute Übereinstimmung sind die Absorptionskoeffizienten der einzelnen beteiligten Übergänge bei Anregung mit der P(14)-Linie der $10.4 \mu\text{m}$ -Bande angegeben. Bei der Berechnung ist insbesondere Punkt c) berücksichtigt worden.

Übergang	$ \bar{\nu} - \bar{\nu}_0 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\alpha \text{ [atm}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{]}$
sP (1,0)	1.254	0.073
aR (0,0)	2.296	0.024
2sQ (1,1)	0.032 exp /30/	0.120
2sQ (2,2)	0.200	0.051
2sQ (3,3)	0.127	0.255
2sQ (4,4)	0.065 exp /39/	0.248
2sQ (5,5)	0.427	0.017
2sQ (12,12)	0.422	0.002
2aR (13,6)	0.171	0.001

$$\alpha_{\text{ber}} = 0.791 \text{ atm}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$\text{Zum Vergleich: } \alpha_{\text{exp}} = 0.795 \text{ atm}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

c) Bestimmung der Intensitätsverbreiterung

Die Berechnungen im vorigen Abschnitt dienten der Überprüfung, welche Übergänge bei einer gegebenen Linienverbreiterung berücksichtigt werden müssen. Diese Erkenntnisse sollen nun auf die hier durchgeführten Experimente angewandt werden. Bei der Berechnung von α ist jetzt insbesondere die Intensitätsverbreiterung (Tab. 2) zu berücksichtigen, während für die verwendeten Drucke $\gamma \ll (\mu E/hc)$ gilt, so daß die Druckverbreiterung vernachlässigt werden kann.

Die Intensitätsverbreiterung beträgt nach /26/:

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{\mu E}{hc} = 0.46 \text{ cm}^{-1} \times \frac{\mu}{[\text{Debye}]} \times \sqrt{\frac{I}{[\text{MW/cm}^2]}}; \quad [\Delta\bar{\nu}] = \text{cm}^{-1}$$

E : Skalare elektrische Feldamplitude

μ : elektrisches Übergangsdipolmatrixelement

I : mittlere Intensität der Laserstrahlung

Das elektrische Dipolmoment ist in erster Näherung gegeben durch

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_i C(J,K,M) \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} Q_i$$

wobei Q_i die Normalkoordinaten, $\vec{\mu}_0$ das statische Dipolmoment und C ein Faktor ist, der von den Quantenzahlen J'' , K , M des betreffenden Übergangs abhängt.

Die quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeit unter dem Einfluß von Strahlung ist durch das zum Übergang $v'' \longrightarrow v'$ gehörige Übergangsdipolmatrixelement gegeben:

$$\mu = \langle v' | \vec{\mu} | v'' \rangle \cdot C(J,K,M) = \langle v' | \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q} Q | v'' \rangle \cdot C(J,K,M)$$

Als Beispiel ist für den Q-Zweig ($\Delta J = 0$; $J' = J''$) unter Berücksichtigung der Auswahlregel $\Delta K = 0$ der Faktor C angegeben /40/:

$$C(J,K,M) = \frac{KM}{J(J+1)}$$

Bei der Berechnung der Intensitätsverbreiterung wurde C gleich 1, dem größtmöglichen Wert, gesetzt und damit die Abhängigkeit von den einzelnen Rotationsquantenzahlen vernachlässigt. Andernfalls würden sich für verschiedene Übergänge auch unterschiedliche Intensitätsverbreiterungen ergeben. Somit ist aber bei der Berechnung der Absorptionskoeffizienten die Intensitätsverbreiterung bei einer bestimmten Laserlinie als konstant angenommen.

Es sind für verschiedene Schwingungsübergänge der ν_2 -Normalschwingung die Übergangsdipolmatrixelemente bestimmt worden /41 - 44/:

$$\langle 0^- | \hat{\mu} | 1^+ \rangle = \langle 0^+ | \hat{\mu} | 1^- \rangle = 0.238 \text{ Debye}$$

$$\langle 1^+ | \hat{\mu} | 2^- \rangle = 0.27 \text{ Debye}$$

$$\langle 2^- | \hat{\mu} | 2^+ \rangle = 0.83 \text{ Debye}$$

Die bei der Berechnung verwendeten Intensitäten sind in Tab. 2 aufgeführt. Sie sind gegeben durch die Gesamtenergie eines Laserimpulses dividiert durch Strahlquerschnitt und Halbwertszeit.

d) Bestimmung der Absorptionskoeffizienten

Im Mittel ergibt sich für die Intensitätsverbreiterung etwa $\Delta\bar{\nu} = 0.35 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Tab. 2). Da es sich im vorigen Kapitel gezeigt hat, daß bei einer Stoßverbreiterung von $\gamma = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ zur Reproduzierung der gemessenen Absorptionskoeffizienten Linien mit einem Abstand bis zu 5 cm^{-1} zur Laserlinie berücksichtigt werden müssen, wurde dieser Bereich im vorliegenden Fall bis auf 20 cm^{-1} erweitert. Damit ist die Absorption in den Flanken der Lorentzkurve $\alpha(\bar{\nu})$ ausreichend berücksichtigt. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn der GesamtabSORPTIONSKOEFFIZIENT vorwiegend durch Linien bestimmt wird, deren spektraler Abstand zur Laserlinie einige cm^{-1} beträgt. Eine wesentliche Rolle spielt dabei auch das statistische Gewicht des jeweiligen Ausgangsniveaus und seine Besetzung aufgrund der Boltzmann-Verteilung.

Um einen Überblick über die durch die Laseranregung bewirkte Besetzungsverteilung zu erlangen, sind die so berechneten Absorptionskoeffizienten gegen die Energie des durch die Absorption erreichten Zustandes in den Abb. 2 bis 4 aufgetragen. Die Berechnung der einzelnen Energien erfolgt gemäß der im Unterabschnitt a) angegebenen Beziehung für $E(v, J, K)$.

Ebenfalls in den Abbildungen ist die gemäß

$$\frac{dn}{dE} = \frac{\pi 2N}{(\pi kT)^{3/2}} E^{1/2} e^{-E/kT}$$

berechnete Boltzmann-Verteilung ohne Normierung eingezeichnet.

Die Rotationsrelaxation (s. Kap. VII 2.), hauptsächlich verursacht durch Stöße mit Ar, welches dem NH_3 -Gas beigemischt wird, bewirkt,

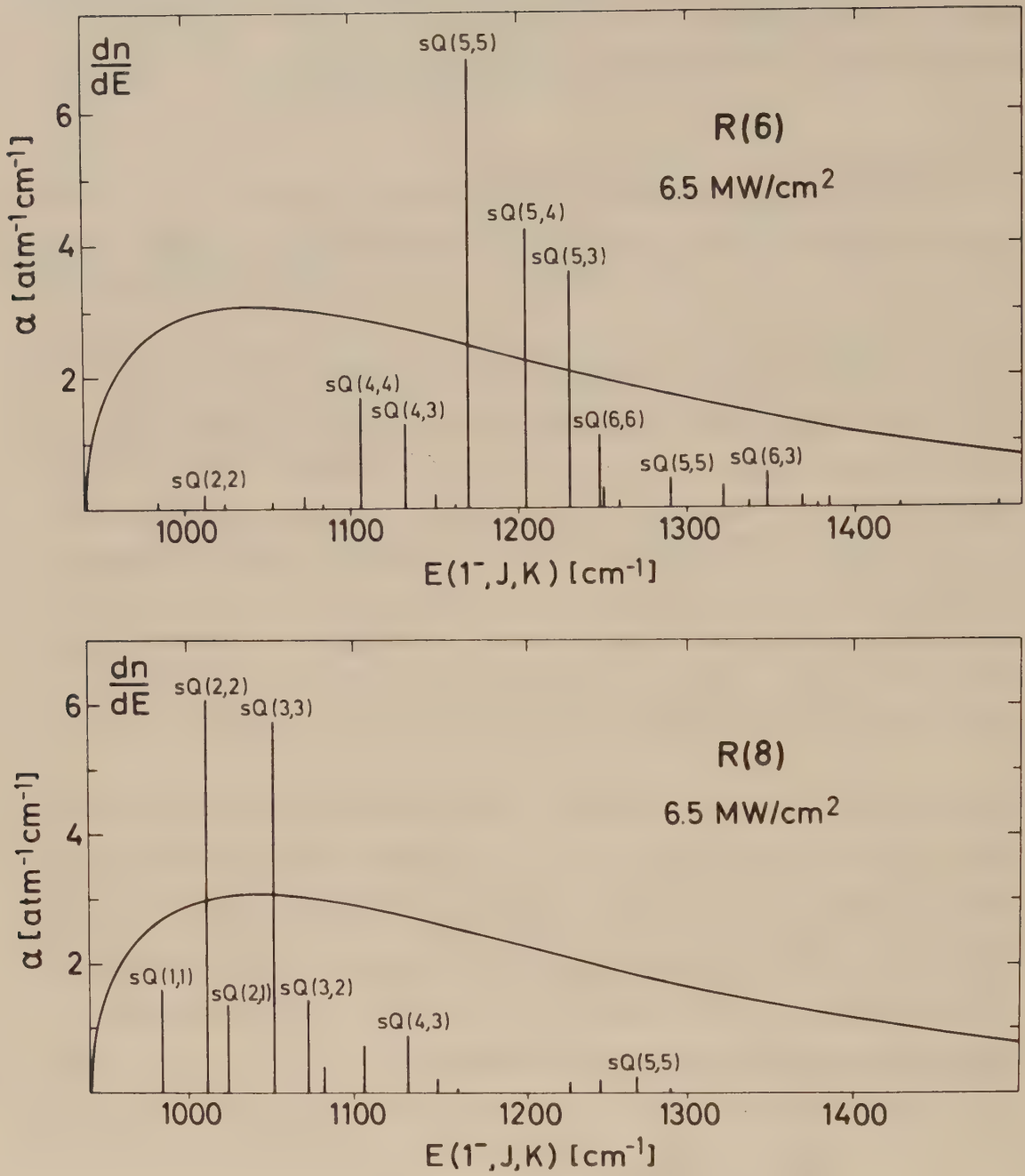


Abb. 2 Energetische Lage der durch die CO₂-Laserlinien R(6) und R(8) angeregten Zustände. Die Höhe der eingezeichneten Linien entspricht dem jeweiligen Absorptionskoeffizienten. Die eingezeichnete Kurve stellt die Boltzmann-Verteilung bei Zimmertemperatur dar.

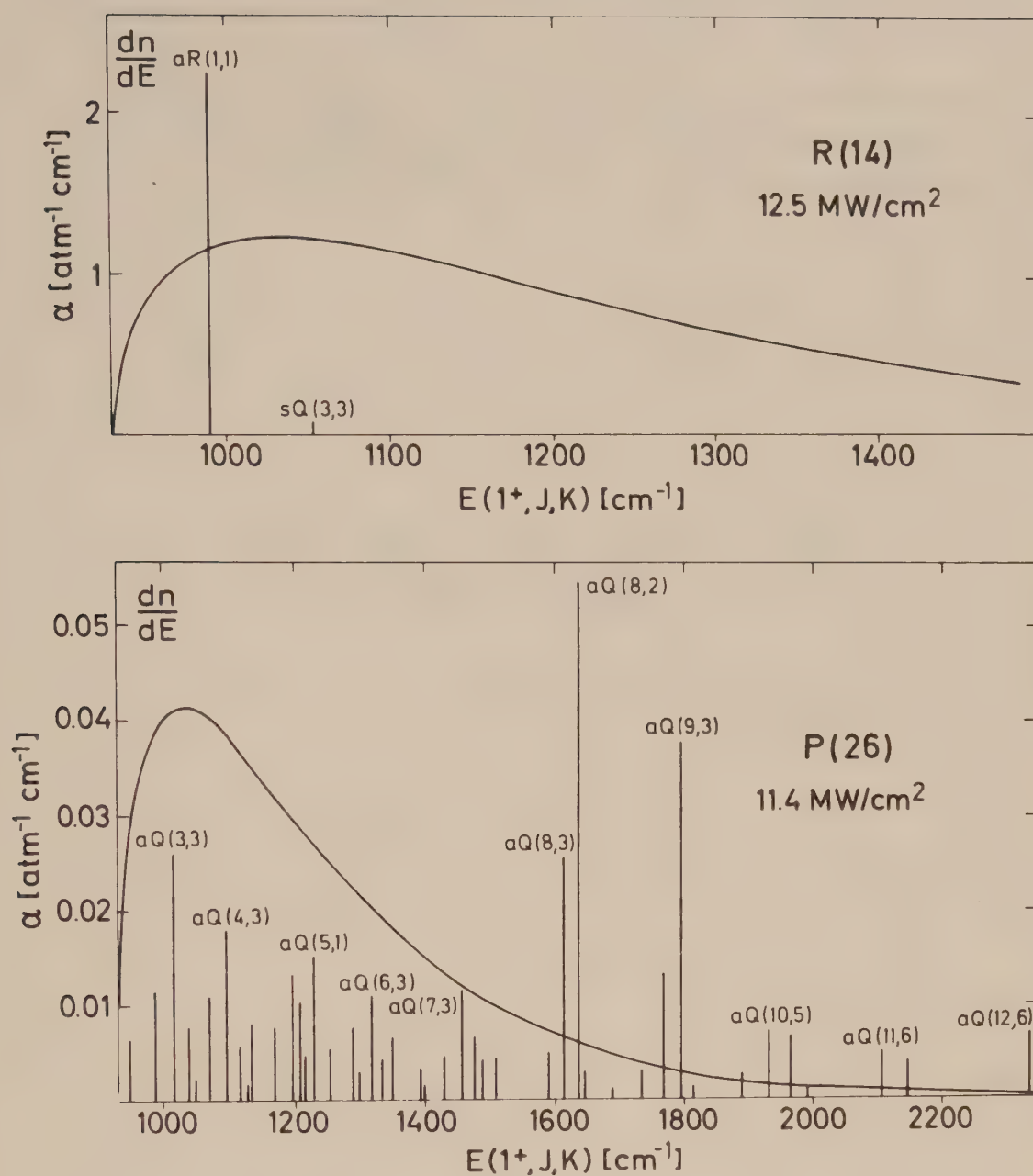


Abb. 3 Energetische Lage der durch die CO₂-Laserlinien R(14) und P(26) angeregten Zustände. Die Höhe der eingezeichneten Linien entspricht dem jeweiligen Absorptionskoeffizienten. Die eingezeichnete Kurve stellt die Boltzmann-Verteilung bei Zimmertemperatur dar.

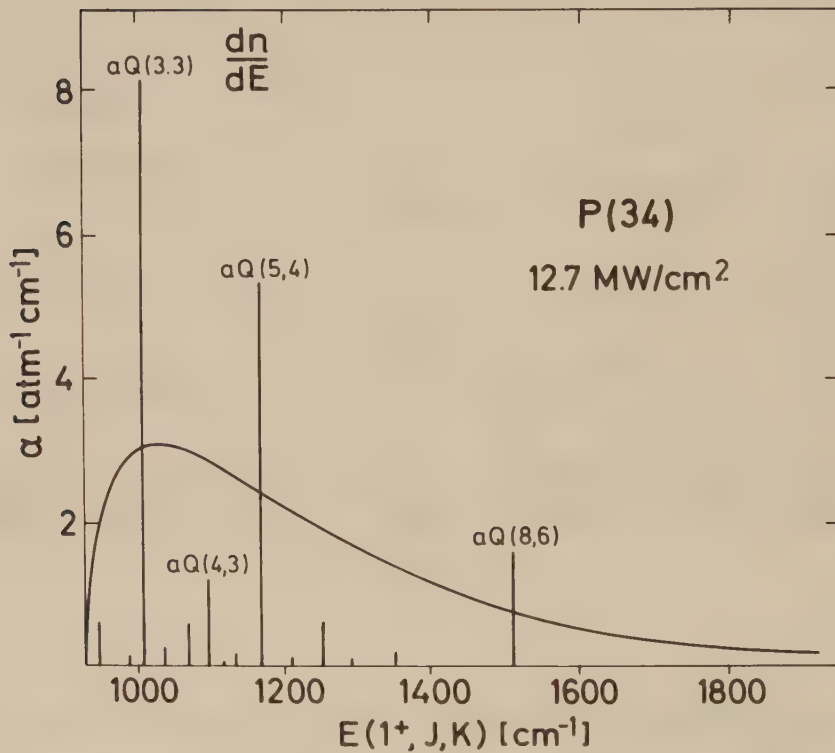
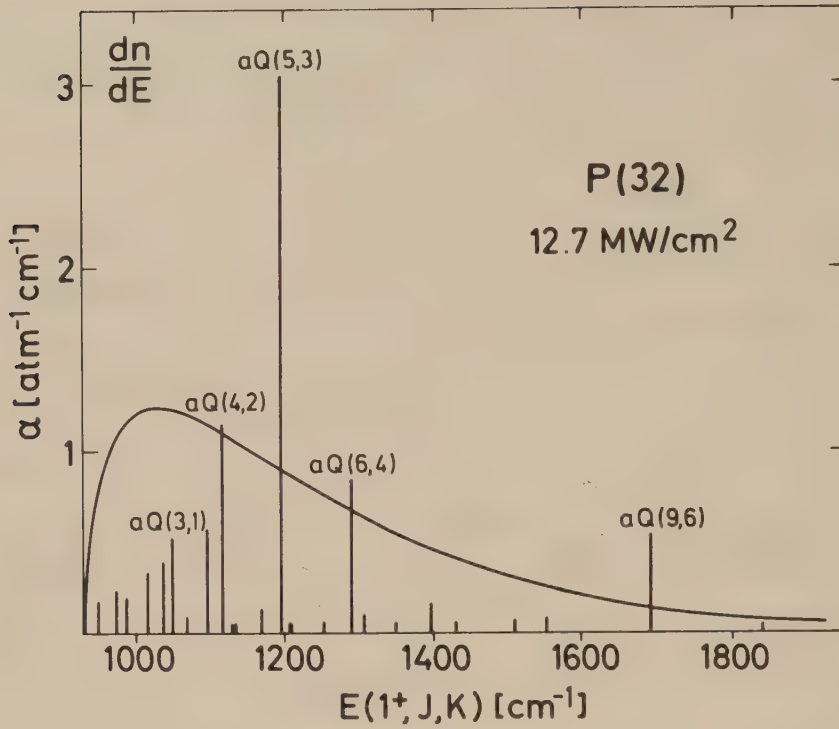


Abb. 4 Energetische Lage der durch die CO₂-Laserlinien P(32) und P(34) angeregten Zustände. Die Höhe der eingezeichneten Linien entspricht dem jeweiligen Absorptionskoeffizienten. Die eingezeichnete Kurve stellt die Boltzmann-Verteilung bei Zimmertemperatur dar.

daß die durch Laserstrahlung erzeugte Besetzungsverteilung sich der Boltzmann-Verteilung nähert.

Nach demselben Verfahren wurden auch die Absorptionskoeffizienten für die Übergänge $1^+ \longrightarrow 2^-$ bzw. $1^- \longrightarrow 2^+$ bestimmt. Damit ist eine Aussage auch darüber möglich, wie wahrscheinlich ein derartiger optischer Übergang ist.

Die auf diese Weise ermittelten GesamtabSORPTIONSKOEFFIZIENTEN sind in Tab. 2 aufgelistet. Die vom Schwingungsgrundzustand ausgehenden Werte sind in Abb. 7 verdeutlicht.

Tabelle 2: GesamtabSORPTIONSKOEFFIZIENTEN berechnet unter Berücksichtigung der Intensitätsverbreiterung

Laser- linie	I_{Mittel} [MW]	$\frac{\mu E}{hc}$ [cm^{-1}]	Absorptionskoeffizient [$\text{atm}^{-1} \text{cm}^{-1}$] für			
			$0^- \longrightarrow 1^+$	$0^+ \longrightarrow 1^-$	$1^- \longrightarrow 2^+$	$1^+ \longrightarrow 2^-$
R(6)	6.5	0.28		23.2	5×10^{-6}	3×10^{-4}
R(8)	6.5	0.28		19.4	3×10^{-6}	3×10^{-4}
R(14)	12.5	0.39	0.08	2.3	3×10^{-5}	
P(26)	11.4	0.37	0.42		3×10^{-5}	2.3×10^{-2}
P(32)	12.7	0.39	9.1			6×10^{-3}
P(34)	12.7	0.39	19.6			6×10^{-3}

Sowohl für R(6)/R(8) als auch für P(32)/P(34) ergeben sich für den Übergang $1^+ \longrightarrow 2^-$ näherungsweise die gleichen Absorptionskoeffizienten, da sich diese fast ausschließlich aus Beiträgen von Linien zusammensetzen, die sehr weit außerhalb der Resonanz liegen, so daß eine verhältnismäßig

kleine spektrale Verschiebung infolge unterschiedlicher Laserwellenlängen kaum mehr einen Einfluß hat,

Einige sich aus obiger Tabelle ergebenden Feststellungen müssen hervorgehoben werden. Sowohl bei R(6)/R(8) als auch bei P(32)/P(34) ist eine starke Besetzung von $v = 1$ zu erwarten, aber ein von 1^+ ausgehender weiterer optischer Übergang auf 2^- ist bei P(32)/P(34) wesentlich wahrscheinlicher. Betont werden muß der relativ große Absorptionskoeffizient von P(26) für den Übergang $1^+ \rightarrow 2^-$. Außerdem sieht man, daß eine direkte Strahlungsbesetzung von 2^+ praktisch ausgeschlossen ist.

3. UV-Spektroskopie

Das UV-Absorptionsspektrum von NH_3 , insbesondere die $\tilde{A}-\tilde{X}$ -Bande, wurde einschließlich der heißen Banden in /45, 46/ eingehend untersucht. Als heiße Banden werden elektronische Übergänge bezeichnet, die nicht vom Schwingungsgrundzustand, sondern von höheren Schwingungsniveaus ausgehen. Es zeigt sich dabei, daß die Banden zu diffus sind, um die Rotationsstruktur auflösen zu können. Die Ursache dafür liegt in der Prädissoziation des elektronisch angeregten Zustandes. Über den Mechanismus dieser Prädissoziation herrscht noch keine völlige Klarheit, aber als wahrscheinlichste Ursache ist von einer Singulett-Triplett-Wechselwirkung der Zustände $^3A_2''$ und $^1A_2''$ auszugehen, wobei ersterer dissoziiert /46/.

Für die hier vorliegende Problemstellung ist es allerdings wichtig, zumindest näherungsweise Aussagen darüber machen zu können, welche Rotationszustände in dem durch die Monochromatoreinstellung festgelegten spektralen Beobachtungsbereich liegen. Zu diesem Zweck wurden mit Hilfe der in /46/ aufgelisteten und identifizierten Linien der $\tilde{A}-\tilde{X}$ -Bande von $^{14}\text{ND}_3$ die entsprechenden Linien für $^{14}\text{NH}_3$ rekonstruiert. Dabei ist zu berücksichtigen, daß sich die Rotationskonstanten entsprechend den Trägheitsmomenten im Verhältnis 1 : 2 ändern. Die einzelnen

Übergänge sind somit bezüglich ihres spektralen Abstandes in cm^{-1} bei NH_3 doppelt so weit vom Bandenursprung entfernt wie bei ND_3 .

Mit Hilfe der $\bar{\text{C}}-\bar{\text{X}}$ -Bande, bei der eine Rotationsanalyse sowohl für NH_3 als auch für ND_3 möglich ist, kann der Faktor 2 gut bestätigt werden.

$\bar{\text{C}}-\bar{\text{X}}$ -Bande

$$\begin{aligned}\text{NH}_3 : \quad \bar{\nu}_0 &= 63771.1 \text{ cm}^{-1} \\ \text{ND}_3 : \quad \bar{\nu}_0 &= 63581.67 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

Molekül	Übergang	$\bar{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$ \bar{\nu} - \bar{\nu}_0 $	$(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)_{\text{NH}_3} / (\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)_{\text{ND}_3}$
NH_3	P(1,0)	63751.8	19.3	1.898
ND_3	"	63571.50	10.17	
NH_3	Q(6,6)	63724.8	46.3	2.067
ND_3	"	63559.27	22.4	
NH_3	P(5,0)	63656.3	114.8	1.892
ND_3	"	63520.98	60.69	
NH_3	R(2,1)	63820.5	49.4	1.986
ND_3	"	63606.54	24.87	

Mittelwert: 1.96

Folgende NH_3 -Übergänge sind für uns von Interesse:

- $\bar{\text{X}}(1^+, J'', K) \longrightarrow \bar{\text{A}}(0, J', K)$
- $\bar{\text{X}}(1^-, J'', K) \longrightarrow \bar{\text{A}}(1, J', K)$
- $\bar{\text{X}}(2^+, J'', K) \longrightarrow \bar{\text{A}}(0, J', K)$

Eine Rotationsanalyse ist in /46/ für NH_3 allerdings nur für den Fall b) durchgeführt. Die entsprechenden NH_3 -Linien können daraus mit Hilfe der nachstehenden Beziehung bestimmt werden:

$$\bar{\nu}_{\text{NH}_3}(1^-, J'', K) = [\bar{\nu}_{\text{ND}_3}(1^-, J'', K) - \bar{\nu}_0(\text{ND}_3)] \times 2 + \bar{\nu}_0(\text{NH}_3)$$

Verwendet wird dabei:

$$\bar{\nu}_0(\text{ND}_3) = E_{\tilde{A}}(1, 0, 0) - E_{\tilde{X}}(1^-, 0, 0) = 46617.88 \text{ cm}^{-1} \quad /20/$$

$$\bar{\nu}_0(\text{NH}_3) = E_{\tilde{A}}(1, 0, 0) - E_{\tilde{X}}(1^-, 0, 0) = 46033.89 \text{ cm}^{-1}$$

wobei für NH_3 gilt:

$$E_{\tilde{A}}(v', 0, 0) = 46136 + 874 v' + 4.0 v'^2 \text{ cm}^{-1} \quad /45, 23/$$

$$E_{\tilde{X}}(1^-, 0, 0) = 968.11 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{s. Tab. 1})$$

Es ist nun möglich, für NH_3 die Energie des $\tilde{A}(1, J', K)$ -Zustandes zu bestimmen:

$$E_{\tilde{A}}(1, J', K) = \bar{\nu}_{\text{NH}_3}(1^-, J'', K) + E_{\tilde{X}}(1^-, J'', K)$$

Die Formel zur Bestimmung von $E_{\tilde{X}}(v, J, K)$ ist in Kap. III 2. a) angegeben.

Auf diesem Niveau kann nicht nur der eine bei der Rotationsanalyse verwendete Übergang enden, sondern da jeweils P-, Q-, R- Linien vorhanden sind, enden auf diesem Niveau 3 Absorptionslinien (s. Abb. 5).

Die Wellenlängen dieser Absorptionslinien lassen sich aus der soeben bestimmten Energie $E_{\tilde{A}}(1, J', K)$ und den entsprechenden Energieniveaus des 1^- -Zustandes berechnen.

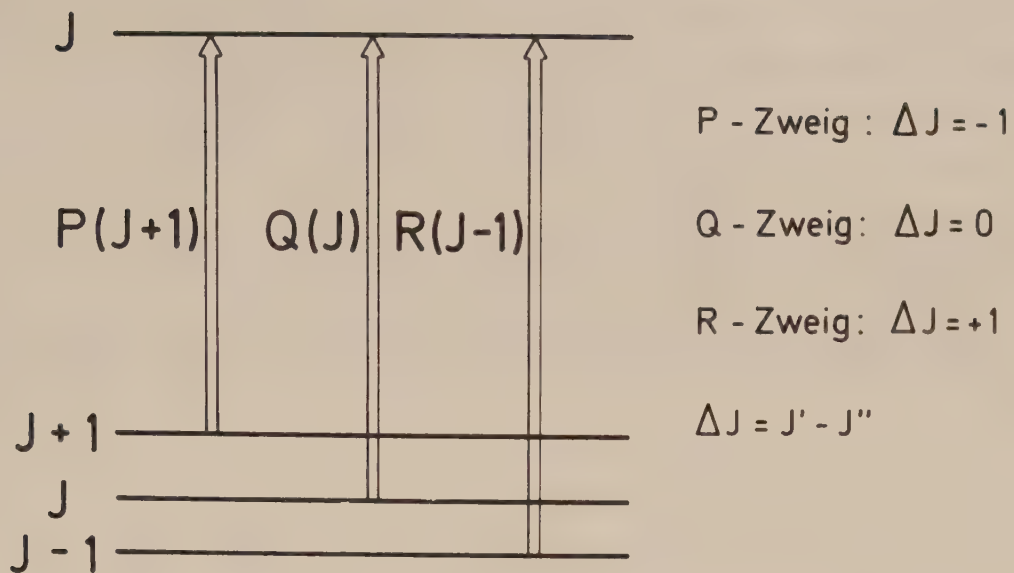


Abb. 5 Prinzipielles Niveauschema für den P-, Q-, R-Zweig

Um auch Übergänge für den Fall a) und c) bestimmen zu können, muß die Annahme gemacht werden, daß im $\tilde{A}$ -Zustand die Rotationsstruktur für $v = 0$ und $v = 1$ gleich ist.

Nach der soeben aufgeführten Beziehung für $E_{\tilde{A}}(v', 0, 0)$ gilt:

$$E_{\tilde{A}}(1, 0, 0) - E_{\tilde{A}}(0, 0, 0) = 878 \text{ cm}^{-1}$$

Damit lassen sich auch die von 1^+ und 2^+ ausgehenden Übergänge bestimmen, wobei $J'' = J' \pm 0,1$ gilt:

$$\bar{\nu}_{\text{NH}_3}(1^+, J'', K) = E_{\tilde{A}}(1, J', K) - E_{\tilde{X}}(1^+, J'', K) - 878 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_{\text{NH}_3}(2^+, J'', K) = E_{\tilde{A}}(1, J', K) - E_{\tilde{X}}(2^+, J'', K) - 878 \text{ cm}^{-1}$$

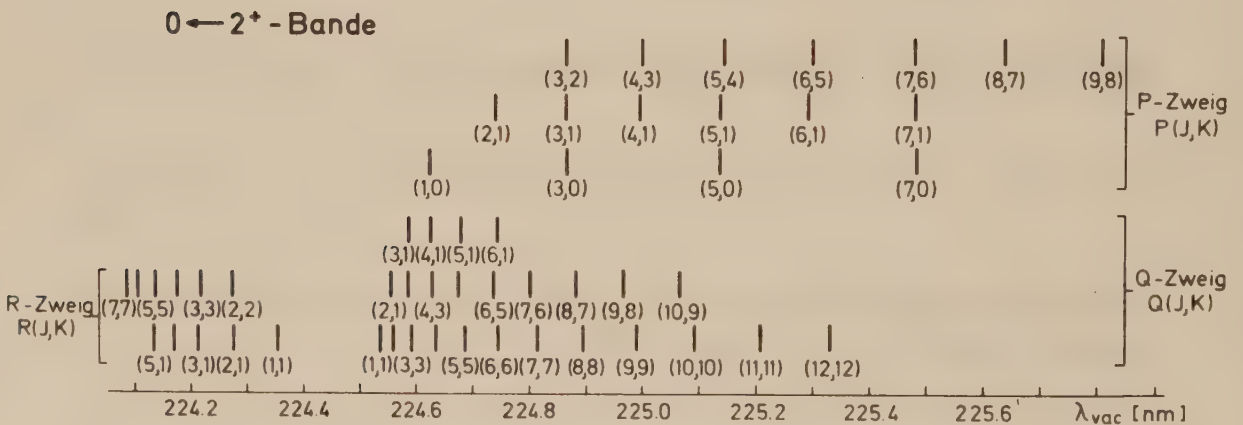
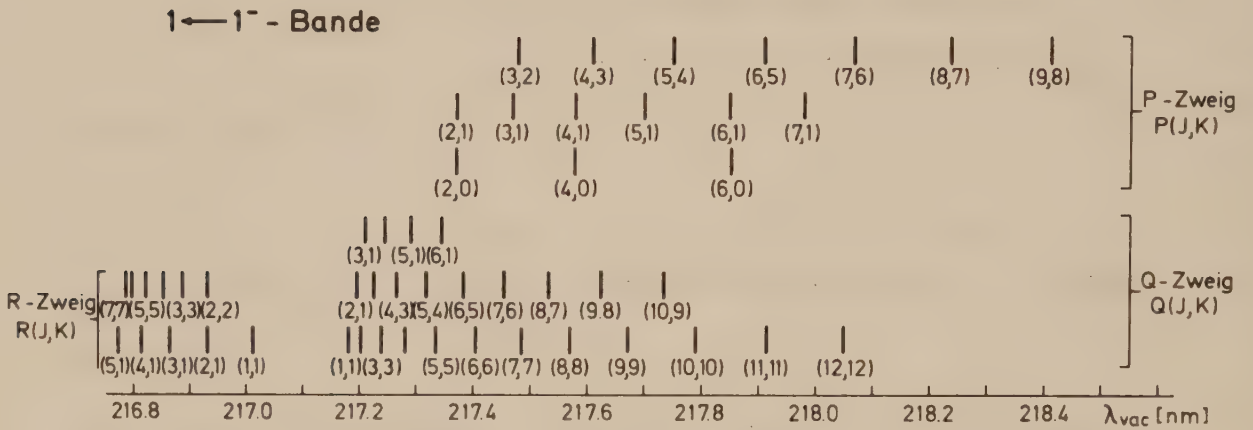
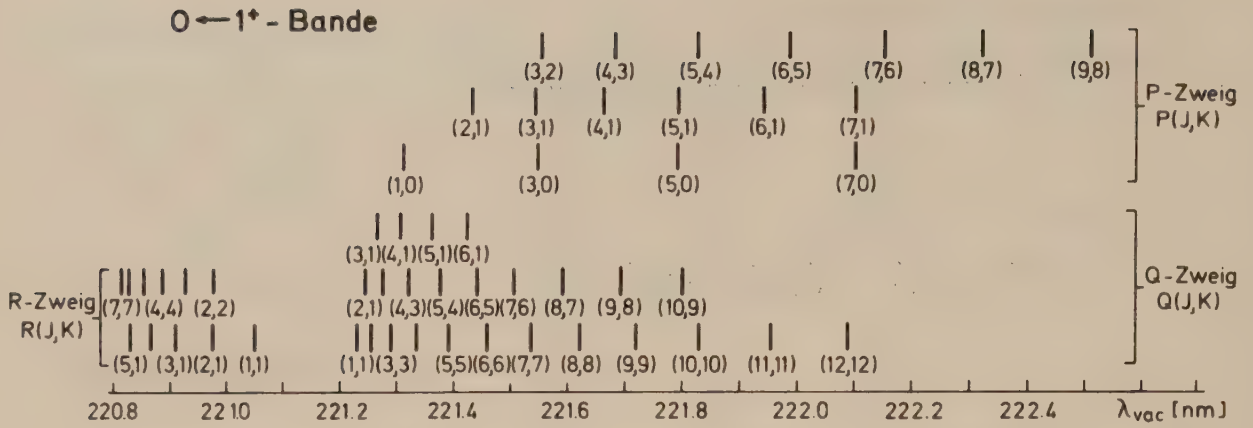


Abb. 6 Spektrale Lage der einzelnen Rotationsschwingungsübergänge im UV:

- a) 0 ← 1⁺ -Bande
- b) 1 ← 1⁻ -Bande
- c) 0 ← 2⁺ -Bande

In den Abb. 6a - 6c ist die Lage der wichtigsten derart erhaltenen Linien eingezeichnet. Aufgrund der Näherungen, die bei der Berechnung dieser Linien gemacht werden mußten, ergibt sich eine Unsicherheit bezüglich der spektralen Lage von $\pm 0.02 \text{ nm}$ bzw. 5 cm^{-1} . Der spektrale Beobachtungsbereich beträgt üblicherweise 0.06 nm bzw. 15 cm^{-1} . Demnach ist es möglich, jeder Monochromatoreinstellung die mit großer Wahrscheinlichkeit beobachteten Rotationsquantenzahlen zuzuordnen. Allerdings ist im vom Bandenursprung aus gesehen langwelligen Bereich diese Zuordnung nicht mehr eindeutig, da sich dort P- und Q-Zweig überlagern.

IV. Meßprinzip

Bei Molekülen liegt die einem Schwingungsübergang entsprechende Energie im infraroten Spektralbereich. Alle Normalschwingungen eines Moleküls, die mit einer Änderung des Dipolmoments verbunden sind, können durch IR-Strahlung angeregt werden, weshalb sie auch als "infrarot-aktiv" bezeichnet werden.

Zur Anregung der ν_2 -Normalschwingung von NH_3 ist insbesondere der CO_2 -Laser geeignet, da eine große Anzahl von CO_2 -Laserlinien innerhalb des IR-Absorptionsprofils von NH_3 liegen. In Abb. 7 sind die hier verwendeten CO_2 -Laserlinien in ein der Übersicht dienendes IR-Absorptionsspektrum von NH_3 eingezeichnet.

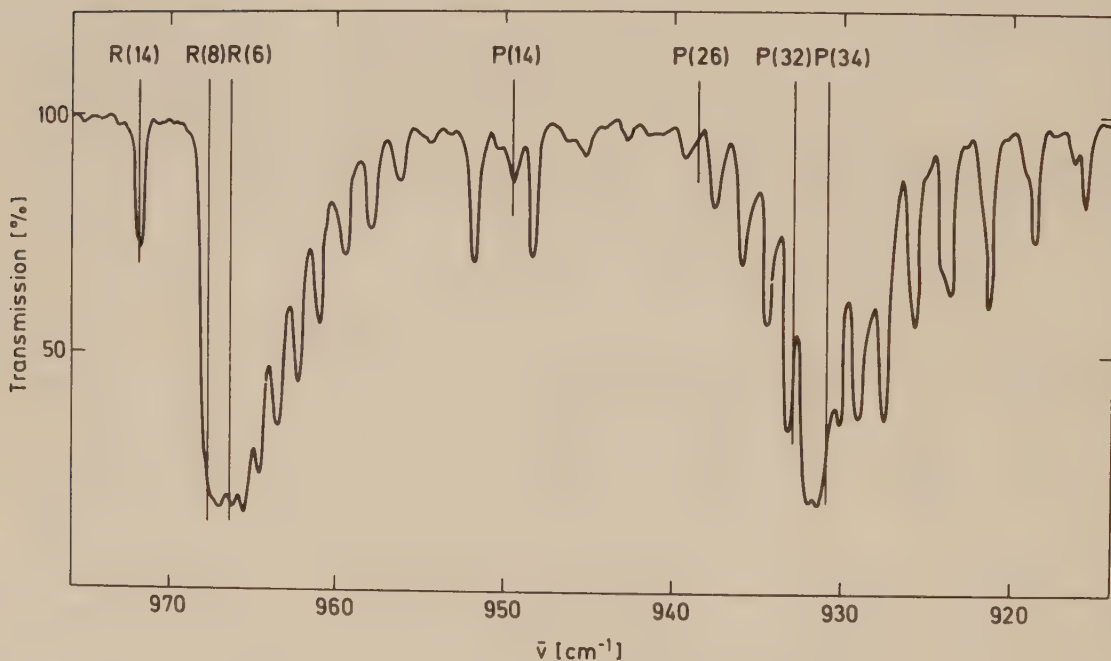


Abb. 7 IR-Absorptionsspektrum von NH_3 und die spektrale Lage der verwendeten CO_2 -Laserlinien
 $p(\text{NH}_3) = 27 \text{ mbar}$, Absorptionslänge = 10 cm

Die beiden deutlich voneinander getrennten Absorptionsgebiete entsprechen jeweils den Q-Zweigen der beiden Schwingungsübergänge $0^- \rightarrow 1^+$ (maximale Absorption bei 931.6 cm^{-1}) bzw. $0^+ \rightarrow 1^-$ (maximale Absorption bei 968 cm^{-1}).

Die Beimischung von Ar zu NH_3 bewirkt nach Laseranregung eine schnelle Rotationsrelaxation sowohl im Grundzustand $v_2'' = 0$ als auch im ersten angeregten Schwingungszustand $v_2' = 1$. (Der Index 2 symbolisiert die v_2 -Normalschwingung). Dadurch soll eine Sättigung der Absorption, d.h. Gleichbesetzung der beteiligten Niveaus weitgehend verhindert werden, da die Rotationsrelaxation zum einen die durch Absorption entleerten Rotationsniveaus schnell wieder auffüllt und zum anderen eine Besetzungsumverteilung auf alle Rotationsniveaus in $v_2 = 1$ erfolgt. Diese Umverteilung im angeregten Schwingungsniveau erhöht auch durch die mögliche Besetzung geeigneter Ausgangsniveaus wesentlich die Wahrscheinlichkeit für eine weitere Absorption zu höheren Schwingungsniveaus (s. Kap. VII 4.)

Die Beobachtung dieser Besetzungsänderungen der angeregten Schwingungsrotationsniveaus im elektronischen Grundzustand $\tilde{X}$ ist durch UV-Absorption möglich, wobei ein Übergang zum ersten elektronisch angeregten Zustand $\tilde{A}$ erfolgt. Von jedem Schwingungszustand des elektronischen Grundzustandes geht allerdings eine ganze Serie von Übergängen mit $v' = 0, 1, 2, \dots$ aus. Dafür ist als Beispiel in Abb. 8 ein Absorptionsspektrum von NH_3 im Grundzustand dargestellt.

Die von angeregten Schwingungsniveaus ausgehenden elektronischen Übergänge werden als "heiße Banden" bezeichnet. In Abb. 9 sind die einzelnen Bandenursprünge des $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ -Überganges sowohl für die Grundzustandsabsorption als auch für die der heißen Banden eingezeichnet. Ihre Lage wurde mit Hilfe der Energieniveaus des $\tilde{A}$ -Zustandes (s. Kap. III 3. /45/) und des $\tilde{X}$ -Zustandes (Abb. 1 /22/) bestimmt.

Neben dem einzelnen Bandenursprung ist jeweils der zugehörige Franck-Condon-Faktor q angegeben /20/. Dieser ist mit dem Absorptionsquerschnitt σ über folgende Beziehung verknüpft:

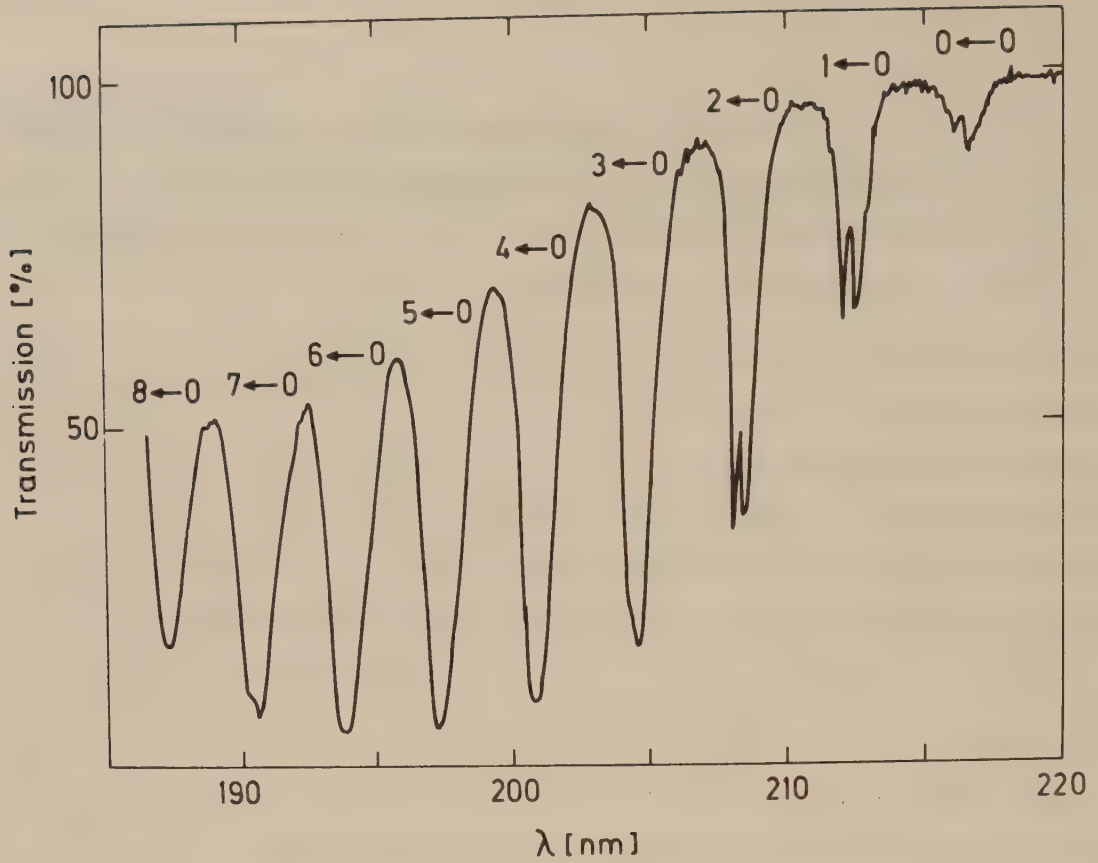


Abb. 8 UV-Absorptionsspektrum von NH_3 im Schwingungsgrundzustand
 $p(\text{NH}_3) = 0.27 \text{ mbar}$, Absorptionlänge = 10 cm

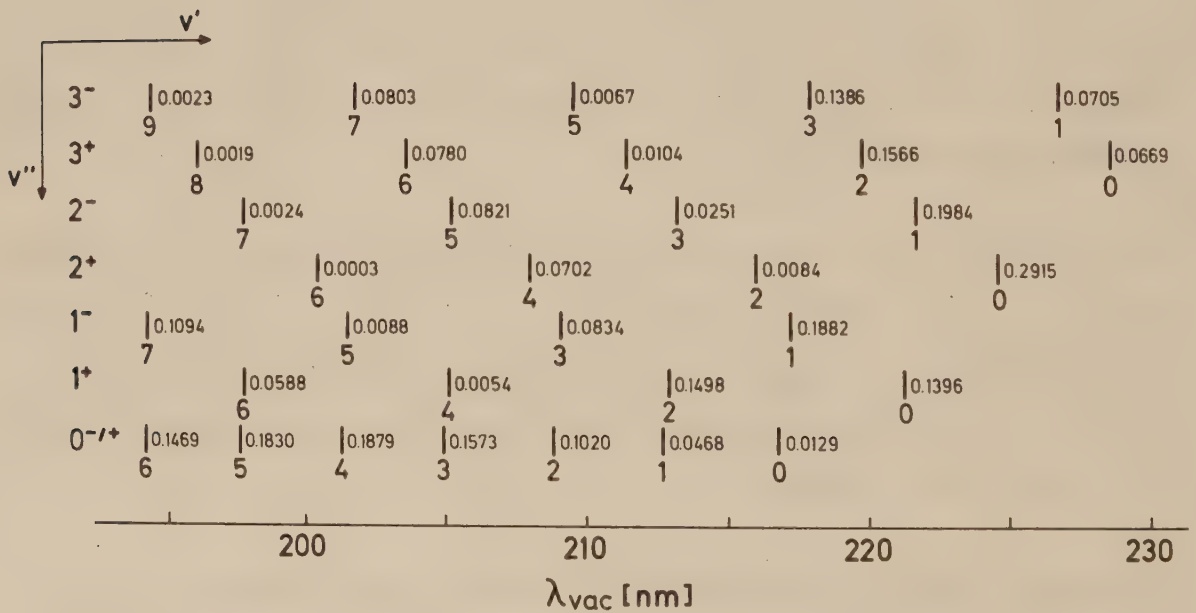


Abb. 9 Spektrale Lage der einzelnen Bandenursprünge des $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ -Überganges von NH_3 mit den zugehörigen Franck-Condon-Faktoren

$$\sigma \sim \bar{\nu} \left| \int \psi_{v'} \cdot \psi_{v''} d\tau \right|^2 = \bar{\nu} q$$

$\psi_{v'}$ bzw. $\psi_{v''}$ sind die Wellenfunktionen der Schwingungszustände v' bzw. v'' und $\bar{\nu}$ gibt die Wellenzahl des entsprechenden Übergangs an.

Als Halbwertsbreite einer Absorptionsbande ergibt sich aus Abb. 8 1.5 nm bzw. 375 cm^{-1} . Daraus resultiert eine starke Überlappung der von verschiedenen angeregten Zuständen ausgehenden Bandensysteme, so daß die Beobachtung eines genau definierten Schwingungszustandes wohl nur im langwelligen Bereich entsprechend Abb. 9 sinnvoll ist. Die Beobachtung des aufgrund einer möglichen optischen Strahlungsbesetzung interessanten 2^- -Zustandes ist allerdings auch dort unmöglich, da dessen Absorptionsbande von der des 1^+ -Zustandes überlagert wird. Außerdem kann die durch die Gaszelle hindurchgehende UV-Intensität durch Grundzustandsabsorption stark abgeschwächt werden, was sich insbesondere im kurzwelligen Bereich der 1^- -Absorptionsbande bemerkbar macht. Ohne Beeinflussung durch andere Banden lassen sich die Zustände 1^+ , 2^+ , 3^+ und 3^- beobachten.

Abb. 9 ist weiter zu entnehmen, daß gemäß den in Kap. II 3. aufgeführten Auswahlregeln von den mit + gekennzeichneten symmetrischen Schwingungsniveaus v'' des Grundzustandes nur elektronische Übergänge auf geradzahlige Schwingungsniveaus v' erlaubt sind. Von den asymmetrischen v'' -Niveaus hingegen gehen nur Übergänge auf ungeradzahlige v' -Niveaus aus.

Zur Untersuchung des zeitlichen Besetzungsverhaltens der einzelnen Schwingungsniveaus wird die Änderung der Intensität des durch die Gaszelle hindurchgehenden UV-Lichts bei geeigneter Wellenlänge beobachtet. Wird die Besetzung des betreffenden Niveaus unter CO_2 -Laserbestrahlung geändert, so wird sich dies in einer Änderung der UV-Intensität bemerkbar machen, und zwar wird eine stärkere Besetzung zu einer Vergrößerung der UV-Absorption und somit zu einer Intensitätsabnahme führen.

Um die Auswertung zu vereinfachen ist es sinnvoll, wenn während der

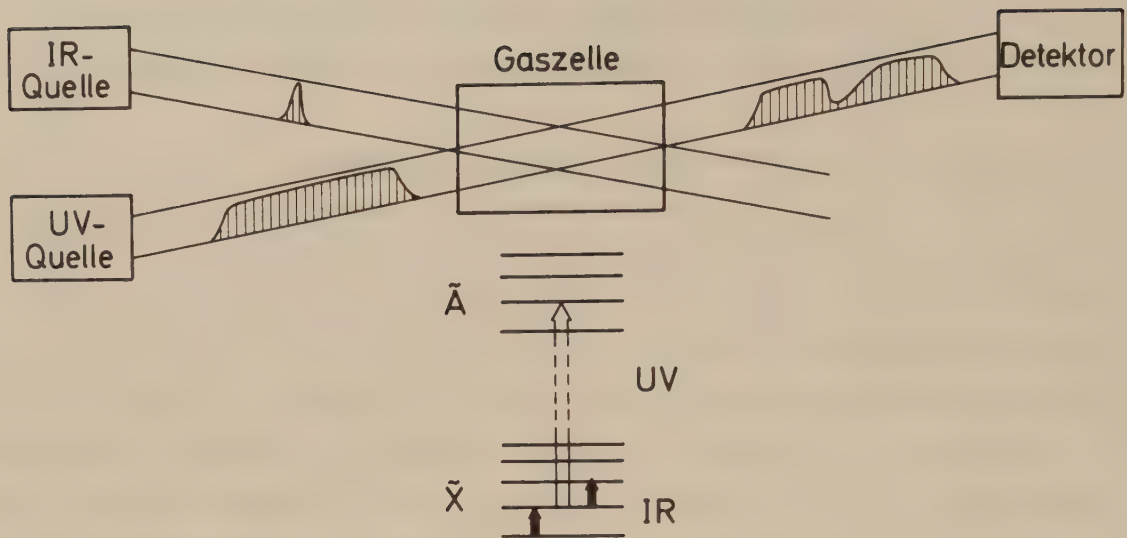


Abb. 10 Meßprinzip zur Untersuchung des zeitlichen Besetzungsverhaltens angeregter Schwingungsniveaus nach IR-Anregung

Beobachtungszeit das UV-Signal als zeitlich konstant betrachtet werden kann. Der IR-Anregungspuls sollte deswegen wesentlich kürzer sein als die Dauer des zeitlich konstanten UV-Lichts.

In Abb. 10 ist das hier angewandte Meßprinzip schematisch dargestellt.

V. Apparatur

1. Experimenteller Aufbau

Der Aufbau, mit dem die Messungen durchgeführt wurden, ist in Abb. 11 mit den wesentlichen optischen und elektronischen Elementen schematisch dargestellt und soll im folgenden näher beschrieben werden.

Die Wellenlänge der CO_2 -Laserstrahlung kann mit Hilfe eines Gitters abgestimmt werden, wobei die Einstellung mit einem Spektrum Analyzer kontrolliert wird. Im eigentlichen Versuch wird der CO_2 -Laserimpuls durch eine KCl-Linse mit einer Brennweite von $f = 30 \text{ cm}$ und über einen im Winkel von 45° stehenden vergoldeten Lochspiegel in die NH_3 -Zelle fokussiert. Das Eintrittsfenster besteht aus BaF_2 , welches eine Durchlässigkeit von über 85% im Bereich von 200 nm bis $10.6 \mu\text{m}$ besitzt. Das Austrittsfenster aus CaF_2 hingegen hat eine Durchlässigkeit von 95% im entsprechenden UV-, aber nur von 10% im $10 \mu\text{m}$ -Bereich. Dies ist notwendig, um die nachfolgende Suprasil-linse vor Trübungen zu schützen. Diese würden durch starke Absorption der CO_2 -Laserstrahlung nahe der Oberfläche entstehen. Suprasil-quarzglas wird wegen seiner nahezu 100%-igen Durchlässigkeit im Gebiet um 200 nm verwendet.

Die eigentliche Gaszelle besteht aus einem 113 cm langen Kupferrohr, welches, um eine hohe Reflektivität bei $10 \mu\text{m}$ zu erreichen, innen vergoldet ist ("Goldfinger"). Der Innendurchmesser beträgt 1 cm . An der Vorderseite ist das Rohr konisch erweitert, um die durch teilweise Absorption der IR-Strahlung erzeugte thermische Belastung des Eintrittsfensters durch den fokussierten Laserstrahl gering zu halten. Der Brennpunkt liegt direkt hinter dem Konusende. Dahinter läuft das Strahlenbündel entsprechend dem Öffnungsverhältnis (Strahldurchmesser vor Linse / Brennweite) divergent auseinander. Das Strahlenbündel wird nun stets am jeweiligen Auftreffpunkt an der Innenwand des Goldfingers reflektiert. Somit wird innerhalb der Zelle eine hohe und homogene Strahlungsdichte über die ge-

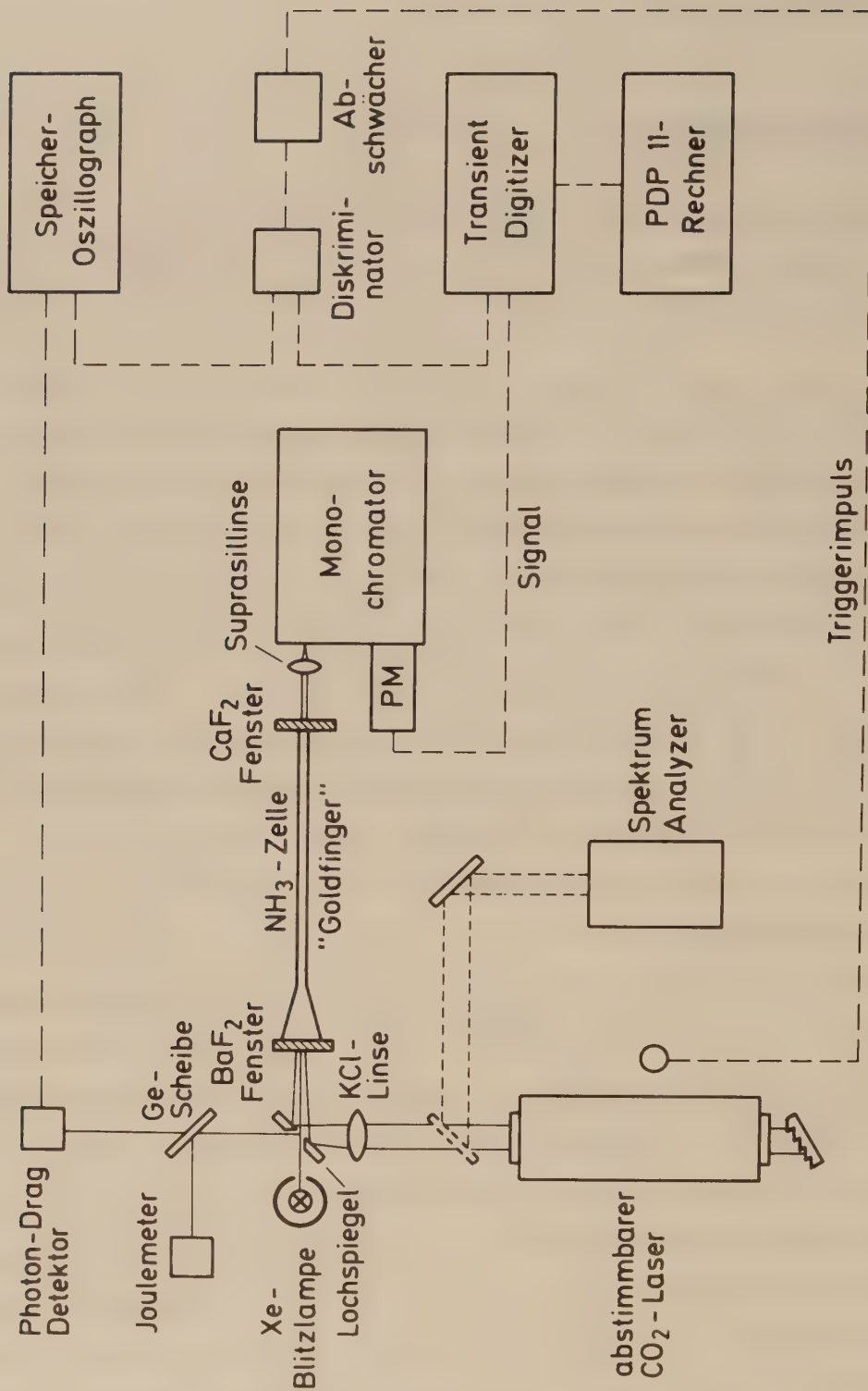


Abb. 11 Experimenteller Aufbau

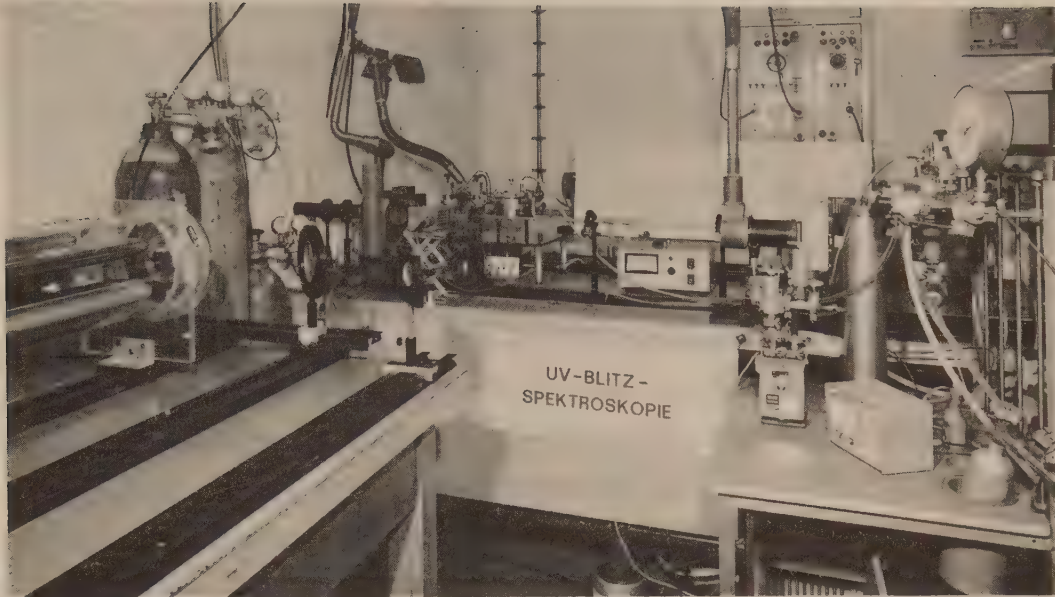


Abb. 12 Gesamtapparatur: links CO_2 -Laser, in der Mitte Blitzlampe und NH_3 -Zelle, rechts Pumpstand und dahinter Monochromator mit Photomultiplier

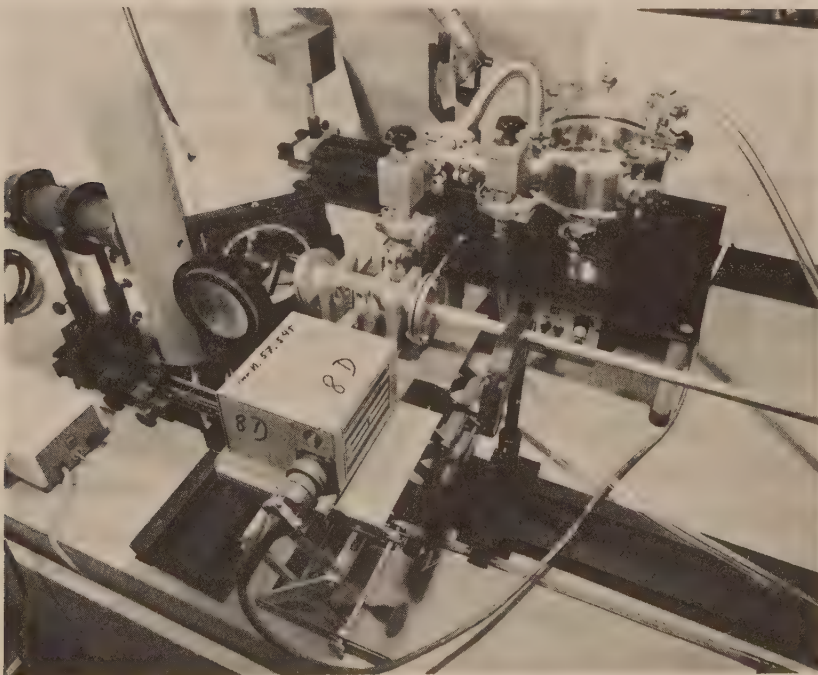


Abb. 13 Detailausschnitt: KCL-Linse und dahinter der Lochspiegel, davon links die Blitzlampe und rechts die NH_3 -Zelle mit Druckmeßkopf und Gasmischkolben, hinten links Strahlteiler mit Energiemeßkopf und Photon-Drage-Detektor

samte Weglänge erreicht. Die Reflektionsverluste verursachen allerdings bis zum Zellenende einen Intensitätsabfall der Laserstrahlung von 50%.

Kollinear zum Laserstrahl gelangt durch das Loch (Durchmesser 0.7 cm) im Umlenkspiegel das UV-Licht der Xe-Blitzlampe in die Zelle. Durch Blendwirkung der Blitzlampenöffnung (Durchmesser 0.9 cm) und des Lochspiegels - der Abstand beträgt 11 cm - ist das UV-Licht so "parallel", daß Laufzeitunterschiede infolge unterschiedlicher Weglängen im Goldfinger vernachlässigt werden können. Außerdem beträgt das Reflexionsvermögen von Gold im Bereich von 200 nm nur etwa 25%, so daß stark divergentes und somit mehrmals reflektiertes UV-Licht keinen nennenswerten Beitrag zur Gesamtintensität liefern kann. Das aus dem Goldfinger austretende UV-Licht geht durch eine variable Blende, die einmal der Intensitätsabschwächung dienen und gleichzeitig stark divergent austretendes Licht ausblenden kann. Mittels einer Suprasillinse ($f = 7$ cm) wird das UV-Licht auf den Eintrittsspalt eines Monochromators (Modell HRP von Jobin Yvon) fokussiert, dessen Brennweite 60 cm beträgt. Es wurde ein holographisches Gitter verwendet mit 2400 Linien/mm. Die lineare Dispersion beträgt 0.6 nm/mm, was für eine typische Spaltbreite von 100 μ m einen spektralen Bereich von 60 pm ergibt. Ein holographisches Gitter zeichnet sich dadurch aus, daß bei ihm die durch langsame periodische Schwankungen des Gitterabstandes bei einem Stufengitter erzeugten sogenannten "Gittergeister" nicht auftreten können. Diese Periodizität wirkt wie ein Gitter mit wesentlich größerem Gitterabstand, so daß durch vorhandene langwellige Strahlung im kurzwelligen Bereich Intensität vorgetäuscht werden kann.

Der Nachweis der Photonen erfolgt mit einem Photomultiplier (RCA, Type C 31000 M) mit UV-empfindlicher Kathode. Die Anstiegszeit zwischen 10 und 90% ist bei der üblicherweise verwendeten Betriebsspannung von 1600 V laut Herstellerangabe kleiner gleich 2.5 ns. Es erwies sich als notwendig, zwischen Monochromator und Photomultiplier eine dem Öffnungsverhältnis entsprechende Blende anzubringen, um ein durch Streulicht erzeugtes Untergrundsignal zu verhindern. Dieses durch den Austrittsspalt des Mono-

chromators hindurchtretende Streulicht kann einen merklichen Intensitätsbeitrag liefern, da die Kathode des Photomultipliers um ein Vielfaches größer ist als die dem Öffnungsverhältnis entsprechend bestrahlte Fläche.

Die Signale werden anschließend auf einen Transient Digitizer (Tektronix, Modell R 7912) gegeben, dessen Funktionsweise in Kap. V 4. näher erläutert wird. Dieser ist an einen PDP 11-Rechner mit Magnetspeichereinheiten angeschlossen. Somit können die einzelnen Signalverläufe abgespeichert werden und stehen einer weiteren Auswertung zur Verfügung.

Der Teil des CO_2 -Laserlichtes (ca. 15%), der durch das Loch im Umlenkspiegel geradlinig hindurchtritt, wird mit einer 50% reflektierenden Germaniumscheibe aufgeteilt. Der eine Strahl wird auf einen Energiemeßkopf (Gen Tec, ED 500) gerichtet, dessen Anzeige während der Messung einen relativen Energievergleich zwischen einzelnen Laserimpulsen erlaubt. Der andere trifft auf einen Photon-Drage-Detektor, der die Aufzeichnung des zeitlichen Laserimpulsverlaufs auf einem Speicheroszillographen (Tektronix, Modell 7804) ermöglicht. Die beiden Daten Energie und Impulsverlauf ergeben eine zuverlässige Information über die Güte des jeweiligen CO_2 -Laserimpulses.

Mit Hilfe des zeitlichen Impulsverlaufs kann auch eine Zeitmarke gewonnen werden, die bei der später durchgeführten Auswertung nötig wird (Kap. VI 3.). Dazu ist allerdings eine gleichzeitige Triggerung von Transient Digitizer und Speicheroszillograph notwendig. Das Triggersignal wird durch die Laserentladung erzeugt, die in einer über das stromzuführende Kabel gelegten Induktionsschleife einen Spannungsstoß hervorruft. Dieser muß mit einem Abschwächer um einen Faktor 50 reduziert werden und kann dann auf einem Diskriminator mit einstellbarer Schwelle (Le Croy, Modell 621 BLZ) gegeben werden. Der Diskriminator besitzt mehrere parallelgeschaltete Ausgänge, die zum Triggern verwendet werden. Mögliche zeitliche Schwankungen zwischen Entladung und Laserimpuls sind gemäß Messungen kleiner als 20 ns. Damit ist gewährleistet, daß die

zeitliche Verschiebung der Signalverläufe auf dem jeweiligen Oszillosgraphenbildschirm innerhalb der genannten Zeit liegt. Bei der späteren Auswertung spielen auch diese kleinen Zeitverschiebungen keine Rolle, da als Zeitreferenz stets die gleichzeitig zum UV-Signal getriggerte Aufnahme des Laserimpulses Verwendung findet.

Um Störungen der Meßsignale durch Einstreuungen infolge der Laser- und Blitzlampenentladung zu verhindern, ist es notwendig, alle Meßkabel in Kupferrohren zu verlegen und die gesamte Nachweiselektronik einschließlich Rechner in einer abgeschirmten Meßkabine unterzubringen.

2. Der CO₂-Laser

In /47/ ist eine detaillierte Beschreibung des verwendeten Lasertyps gegeben. Es handelt sich um einen abstimmbaren gepulsten TEA-Laser (Transverse Excited Atmospheric Pressure-Laser) mit UV-Vorionisierung nach Richardson /48/. Die Elektroden besitzen ein Rogowski-Profil /49/.

Die UV-Vorionisierung besteht aus einer Reihe von Funken, die 4 μ s vor der Hauptentladung auf einer gedruckten Leiterplatte brennen. Sie emittieren Vakuum-UV-Licht, das im Bereich von 10 eV, wo CO₂ ein optisches Fenster hat, Tripropylamin ionisiert. Dies ist eine leicht flüchtige organische Substanz mit kleiner Ionisationsenergie, welche dem Lasergasgemisch in geringen Mengen (ca. 1 mbar) zugesetzt wird. Durch diese Art der Vorionisierung wird eine großvolumige Entladung erreicht, deren Homogenität durch die Elektrodenform gewährleistet wird. Der Abstand der Elektroden beträgt 5 cm.

Zur Vorionisation wird die Entladung eines auf 25 kV geladenen 0.1 μ F-Kondensators verwendet. Die elektrische Energie für die eigentliche Laserentladung wird in einem 0.25 μ F-Kondensator gespeichert, der auf 60 kV geladen wird, was einer gespeicherten Energie von 450 J entspricht.

Der optische Resonator besteht aus einem gekrümmten Gitter ($r = 10$ m) mit 50 Linien/mm und einem ebenen Germanium-Auskoppelspiegel mit einer

Reflektivität von 50%. Auf der Gitterseite ist die Laserkammer mit einer beidseitig entspiegelten Germaniumscheibe abgeschlossen.

Ein CO₂-Laserimpuls besteht gewöhnlich aus einer Pulsspitze mit einer Halbwertsbreite von 100 ns und einem mehrere Mikrosekunden andauernden Pulsausläufer, in dem bis zur Hälfte der Gesamtenergie enthalten sein kann. Er entsteht durch den langsamen Energieübertrag (Zeitkonstante 1 µs) vom ersten Schwingungsniveau des N₂-Moleküls in das obere Laser-niveau. Dieser Ausläufer ist bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen störend, da er eine über die gesamte Meßdauer (500 ns - 5 µs) sich erstreckende optische Anregung von NH₃-Molekülen hervorrufen würde. Dies würde zum einen die spätere Auswertung erschweren und zum anderen die Messung der Rückrelaxation aus den angeregten Zuständen unmöglich machen. Es wurde deshalb der N₂-Anteil des aus CO₂, He und N₂ bestehenden Lasergasgemisches stark reduziert. Die gewählten Mischungsverhältnisse sind in Tab. 3 angegeben. Diese Mischungsverhältnisse haben sich bei Versuchen als optimal im Hinblick darauf ergeben, daß die in der Pulsspitze enthaltene Energie möglichst wenig reduziert wird und gleichzeitig die Gesamtpulsdauer 500 ns nicht übersteigt. Je nach Anschwingschwelle bei den einzelnen CO₂-Laserlinien mußte dazu der N₂-Anteil variiert werden.

Tabelle 3: Laserlinien der 00°1 - 10°0 - Bande von CO₂

Linie	$\bar{\nu}_{\text{vac}} [\text{cm}^{-1}]$ /50/	E [J]	Gasmischung He : CO ₂ : N ₂
P(34)	931.001	2.3	91.4 % : 8.1 % : 0.5 %
P(32)	932.960	2.3	91.4 : 8.1 : 0.5
P(26)	938.688	2.1	91.4 : 8.1 : 0.5
P(14)	949.479	2.4	90.5 : 8.0 : 1.5
R(6)	966.250	1.5	85.2 : 7.5 : 7.3
R(8)	967.707	1.5	85.2 : 7.5 : 7.3
R(14)	971.930	2.5	89.9 : 8.0 : 2.1

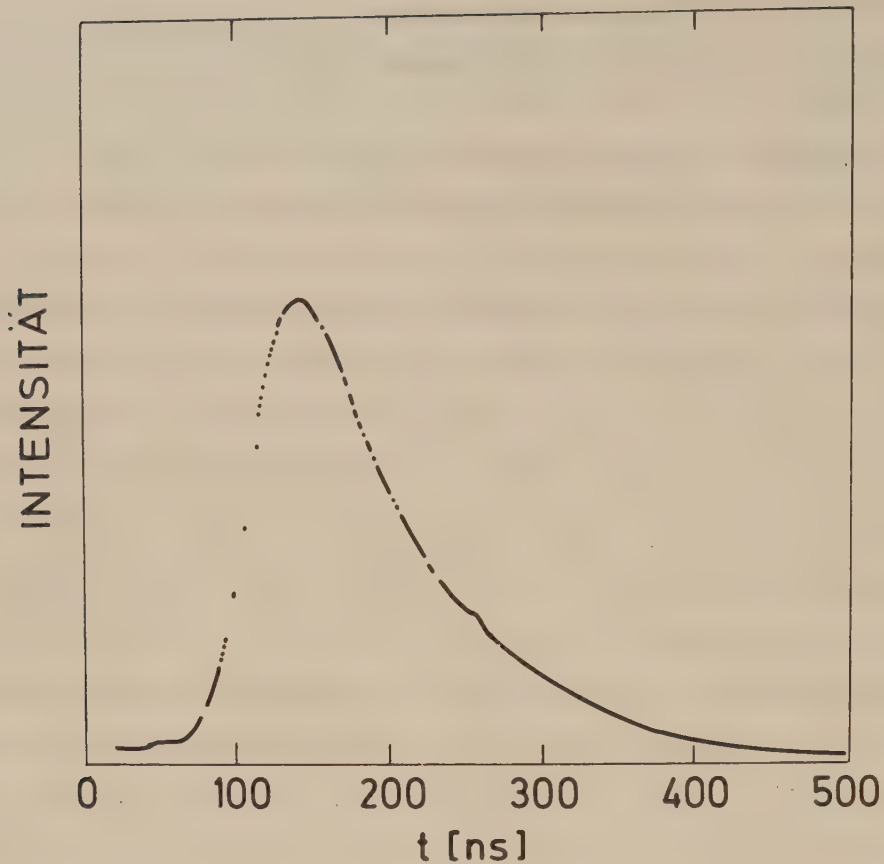


Abb. 14 Zeitverlauf eines CO₂-Laserimpulses: P (32)-Linie

Ein typischer CO₂-Laserimpulsverlauf ist in Abb. 14 dargestellt. Eine Übersicht über die verwendeten Laserlinien mit den wichtigsten Daten ist in Tab. 3 gegeben.

3. UV-Quelle

Für das Experiment war eine UV-Quelle wünschenswert, die erstens in dem Beobachtungsbereich von 193 - 230 nm spektral ein Kontinuum besitzt, die zweitens bei allen dazwischenliegenden Wellenlängen genügend Intensität liefert und die drittens diese Eigenschaften über mindestens 1 μ s konstant beibehält. Die Forderung nach einem Kontinuum ist deswegen wich-

tig, da nur so gewährleistet ist, daß alle im spektralen Beobachtungsbereich liegenden Rotationszustände von NH_3 an der zu messenden Absorption beteiligt sind.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Xe-Blitzlampe erfüllt die genannten Ansprüche. Als Füllgas wurde Xe verwendet, da sich dieses Gas durch eine besonders hohe Lichtemission im UV-Gebiet im Vergleich zu anderen Gasen auszeichnet. Um von dem bei einer Entladung in Xe entstehenden Linienspektrum zu einem Kontinuum zu gelangen, ist es notwendig, Stromdichten größer als 1 kA/cm^2 in der Blitzlampe zu erreichen /51/. Bei steigender Stromdichte wird das Xe-Gas immer mehr ionisiert, so daß die für das Kontinuum verantwortlichen Übergänge, nämlich: frei - gebunden und frei - frei, immer mehr zunehmen. Das ursprüngliche Linienspektrum wird somit immer mehr von einem Kontinuum überlagert, so daß die dem Kontinuum zunächst noch deutlich aufgeprägte Linienstruktur immer stärker zurückgeht.

Es sind nachstehend die wichtigsten technischen Daten der Blitzlampe und des elektrischen Schaltkreises aufgeführt:

Blitzlampe:

1)	Lampenmaterial	Suprasil
2)	Innendurchmesser der Röhre	0.82 cm
3)	Elektrodenabstand	10 cm
4)	Elektrodenmaterial	thorisiertes Wolfram
5)	Xe-Fülldruck	66 mbar

Schaltkreis:

1)	Kapazität C	6.4 μF
2)	Ladespannung U	12.5 kV
3)	gespeicherte Energie	500 J
4)	Induktivität L	36 μH
5)	Triggerung	15 kV - Funkenstrecke

Eine Schwingungsperiode dieses Schaltkreises ist gemäß $T = 2\pi\sqrt{LC} = 95 \mu\text{s}$. Es ist somit gewährleistet, daß für die Dauer von $1 \mu\text{s}$ im Maximum der ersten Sinushalbwellen die UV-Emission als zeitlich konstant betrachtet werden kann. In Abb. 15 ist der zeitliche Verlauf eines bei 224.3 nm aufgenommenen Impulses dargestellt.

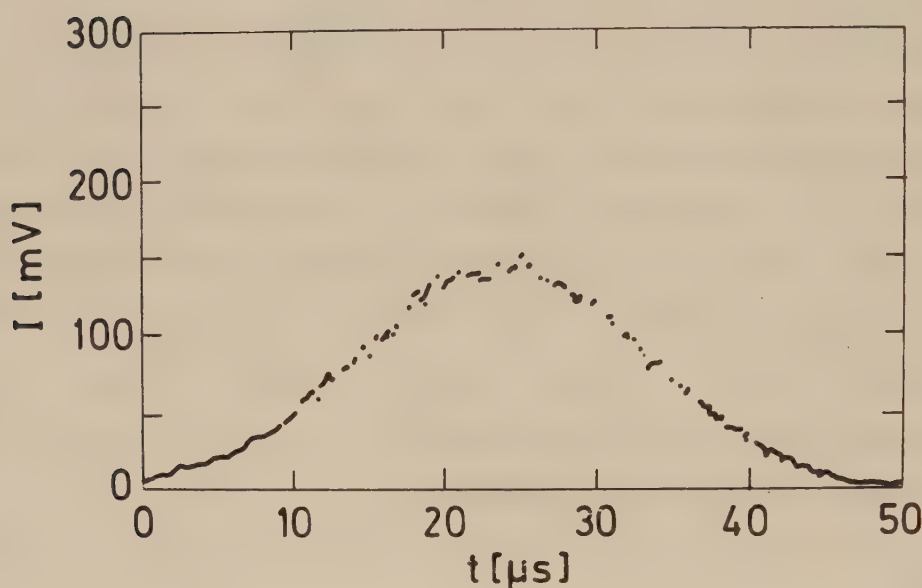


Abb. 15 Zeitlicher Intensitätsverlauf eines UV-Impulses

Mit Hilfe eines Hochspannungs-Folienwiderstandes mit $R = 5.68 \text{ m}\Omega$ wurde die Stromstärke im Maximum zu 2 kA bestimmt, was bei dem gegebenen Lampenquerschnitt eine Stromdichte von 4 kA/cm^2 bedeutet.

Der Intensitätsverlauf des UV-Lichtes in dem besonders interessierenden Bereich zwischen 215 und 225 nm wurde überprüft, indem bei den einzelnen Wellenlängen selektiv mit dem Monochromator die Intensität im Maximum entsprechend Abb. 15 bestimmt wurde. Die Auflösung betrug 0.12 nm

und entsprach somit derjenigen, die auch bei den Messungen des Besetzungsverhaltens Anwendung fand (s. Kap. VI 2.). Das sich dabei ergebende Spektrum ist in Abb. 16 dargestellt. Es zeigt einen stark kontinuierlichen Anteil, wobei die noch aufgeprägte Struktur einzelnen Xe-Linien /52/ zugeordnet werden kann.

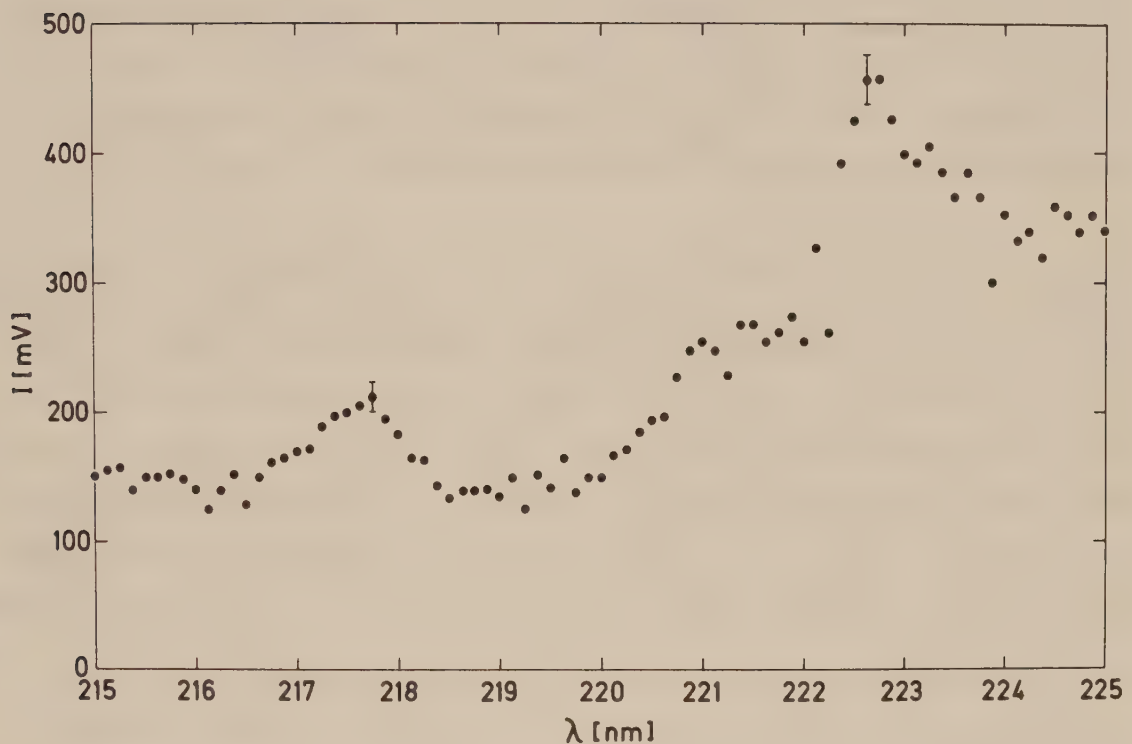


Abb. 16 Spektralverhalten des UV-Impulses im Intensitätsmaximum

Bei diesen Messungen ist zu berücksichtigen, daß die emittierte Intensität von Impuls zu Impuls um etwa $\pm 10\%$ schwanken kann. Die Wellenlängenabhängigkeit der Transmission der Zellenfenster ist in dem gemessenen Spektrum enthalten. Die Zelle selbst war bei der Messung evakuiert.

Die gewählte Anordnung ist somit bestens geeignet, um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten: Es zeigte sich, daß sowohl eine Vergrößerung der gespeicherten Energie als auch eine Verringerung des Lampendurchmessers zum Zwecke der Stromdichten- und damit Intensitätserhöhung zu einem unkontrollierten Abbruch nach einer Entladungsdauer von ca. 15 - 20 μ s führt, also noch vor Erreichen des Intensitätsmaximums. Dies beruht darauf, daß das Quarzmaterial der Lampenröhre bei derart hohen Stromdichten teilweise verdampft und das somit entstehende SiO das UV-Licht vor dem Austritt aus der Lampe seinerseits absorbiert /53/. Sowohl dieser Effekt als auch Instabilitäten der Plasmaoberfläche dürften die Ursache für die Intensitätsschwankungen sein, wie sie in Abb. 21a zu sehen sind. Diese zeitliche Unterstruktur machte es notwendig, für jede Messung über mehrere Zeitverläufe zu mitteln (s. Kap. VI 3.).

Die Intensitätsschwankungen von Impuls zu Impuls können ihre Ursache sowohl im teilweise Verdampfen des Röhren- und Elektrodenmaterials haben, welches sich beim Abkühlen unregelmäßig in der Entladungsröhre niederschlägt, als auch in Widerstandsschwankungen der zum Triggern verwendeten Funkenstrecke und der Blitzlampe selbst. Diese Schwankungen machen bei der Bestimmung des Druckes (s. Kap. VI 1.) und des Absorptionsquerschnittes (s. Kap. VII 3.1.) eine Mittelung notwendig und sind auch bei der Auswertung des Besetzungsverhaltens (s. Kap. VI 3.) zu berücksichtigen.

4. Die Datenerfassung

Das gesamte Datenerfassungssystem ist in Abb. 17 als Blockschaltbild dargestellt.

Der durch den Monochromator wellenlängenselektierte Intensitätsverlauf des UV-Lichtes wird im Photomultiplier in ein analoges elektrisches Signal umgewandelt. Um dieses Signal zu erfassen, zu digitalisieren und zu speichern, wurde der Transient Digitizer R 7912 von Tektronix verwendet. Dieser arbeitet mit einer speziellen Röhre (Scankonverter), in

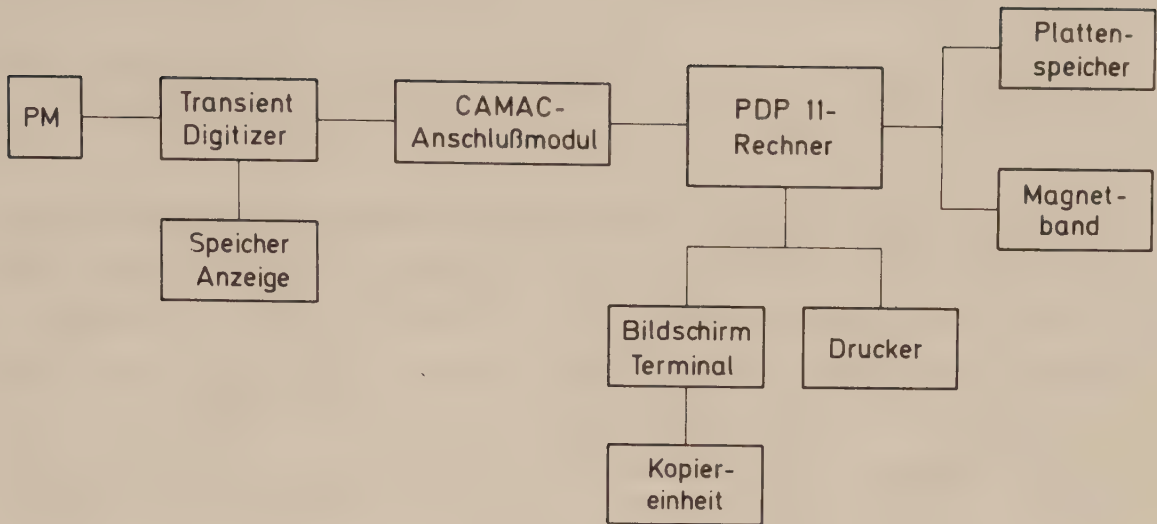


Abb. 17 Blockschaltbild des Datenerfassungssystems

deren Mitte sich ein 1 cm^2 großes Siliciumplättchen als Target befindet, auf welches durch Eindiffundierungen etwa 700 000 Dioden aufgebracht sind. Ein Lesestrahl tastet das Target laufend ab, wobei die Targetoberfläche negativ aufgeladen wird. Der von Zeitbasis und Vertikalverstärker abgelenkte Schreibstrahl entlädt die auf der Signalspur liegenden Dioden und "beschreibt" das Target somit. Sobald der Lesestrahl auf beschriebene Dioden trifft, lädt er diese wieder auf. Die dabei an den Target-Elektroden entstehende Potentialänderung erzeugt ein Signal.

Das auf dem Target noch analog zwischengespeicherte Signal wird digitalisiert, indem der Lesestrahl es in 512 diskreten Schritten in vertikaler Richtung abtastet und dies, jeweils um einen Schritt in horizontaler Richtung versetzt, insgesamt 512 mal wiederholt. Dadurch entsteht eine Matrix von 512×512 adressierbaren Punkten. Die bei den einzelnen

Adressen registrierten Signale werden in einem Halbleiterspeicher abgespeichert und stehen einer weiteren Verarbeitung zur Verfügung.

Die in den Speicher eingelesenen Signale werden auf eine Anzeigeeinheit mit Bildschirmspeicherung ausgelesen und somit sichtbar gemacht.

Ebenfalls kann der Speicherinhalt über ein CAMAC-Anschlußmodul in einen Rechner (Digital Equipment, PDP 11) ausgelesen werden. Der Rechner selbst ist über ein Bildschirmterminal oder über einen Drucker ansprechbar. Die Signale können somit jederzeit wieder abgerufen, rechnerisch weiterverarbeitet und auf dem Bildschirm dargestellt werden. Eine Ausgabe der Bildschirmdarstellungen ist über eine Kopiereinheit möglich. Zur langfristigen Abspeicherung von Daten stehen sowohl ein Magnetplattenspeicher als auch ein Magnetband zur Verfügung.

Die eigentliche Datenaufnahme erfolgt mit Hilfe eines Programms, welches die Datenerfassungsgruppe des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik (IPP) für das Rechner-Betriebssystem DOS (Disc Oriented System) entwickelt hat. Dabei wird jeder "Meßschuß" einschließlich der Einstellungen an der Zeitbasis und Vertikaleinheit als Fortran-ansprechbarer, abgeschlossener Datensatz ("File") auf Magnetplatte abgespeichert.

5. Die Gasmischapparatur

Die gesamte Gasmischapparatur ist in Abb. 18 dargestellt.

Zum Auspumpen des gesamten Systems dient eine Turbomolekularpumpe, der eine Drehschieberpumpe vorgeschaltet ist. Um zu verhindern, daß das aggressive NH_3 in die Pumpe gelangt, ist eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle der Pumpeneinheit vorgeschaltet. Über das Verteilerrohr kann mit Hilfe einer dort angebrachten Druckanzeige NH_3 mit einem bestimmten Druck in den Gasmischkolben eingelassen werden. Anschließend

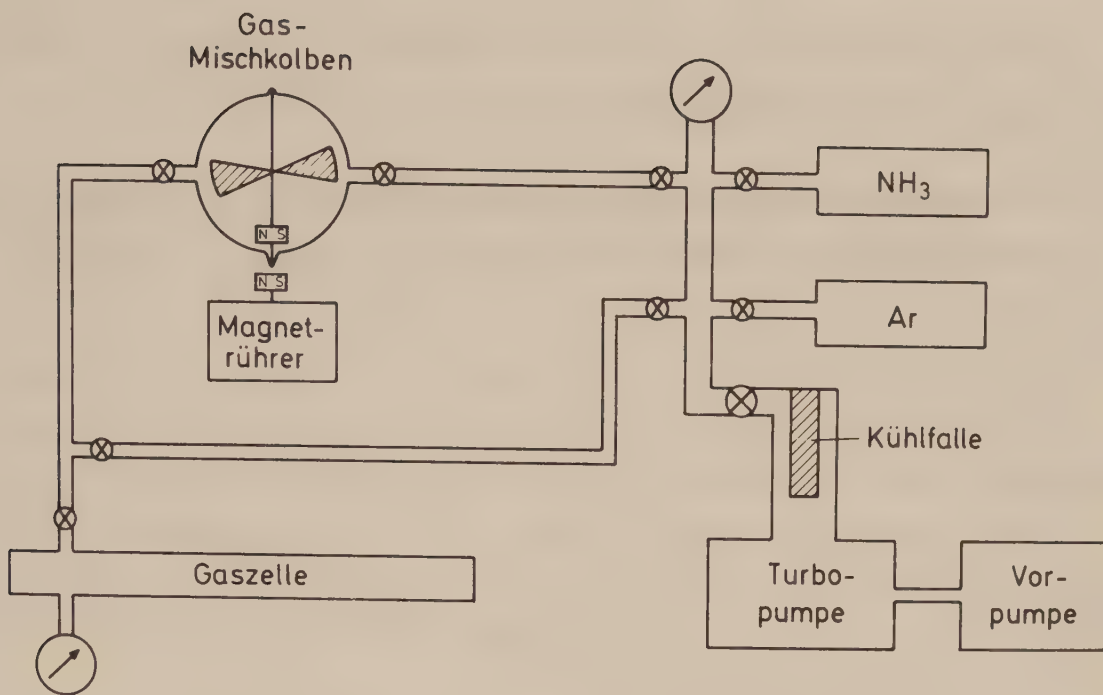


Abb. 18 Gasmischapparatur

kann, entsprechend dem gewünschten Mischungsverhältnis, der Mischkolben mit Ar weiter gefüllt werden. Ein in dem Mischkolben angebrachtes Schaufelrad, welches über einen Magnetrührer angetrieben wird, gewährleistet eine gute Gasmischung. Anschließend wird das Gas in die eigentliche Meßzelle eingelassen, wo der Gesamtdruck über ein kapazitives Manometer (Barocel, Modell 1137) gemessen wird.

NH₃ besitzt die für Druckmessungen unangenehme Eigenschaft, an den Zellenwänden zu adsorbieren. Eine Festlegung des NH₃-Anteils am Gesamtdruck ist deswegen über das primär am Verteilerrohr eingestellte Druckverhält-

nis NH_3 : Ar nicht möglich. Es muß deshalb, wie in Kap. VI 1. beschrieben, der NH_3 -Anteil über UV-Absorption bestimmt werden.

6. Adsorptionsverhalten von NH_3

Um das Adsorptionsverhalten von NH_3 an den Zellenwänden zu demonstrieren, ist dieses Verhalten für zwei verschiedene Fälle in Abb. 19 dargestellt.

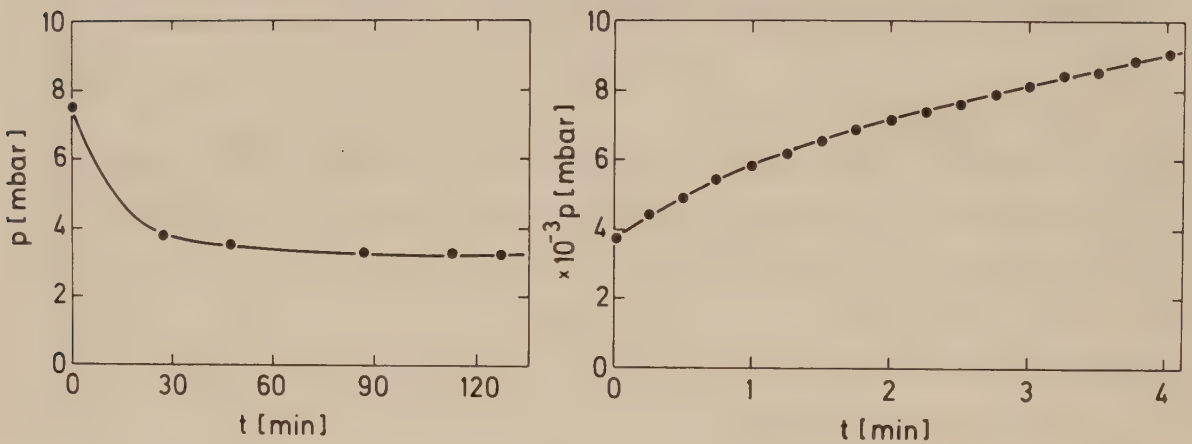


Abb. 19 Adsorptions- und Desorptionsverhalten von NH_3

Im ersten Fall wurde die Gaszelle mit einem bestimmten NH_3 -Druck gefüllt und die Druckanzeige über einen längeren Zeitraum hinweg beobachtet. Es ist deutlich zunächst ein Abfall des Druckes festzustellen, der sich dann allerdings einem Gleichgewicht nähert. Erklärt wird dieses Verhalten dadurch, daß ein gewisser Teil der sich zunächst in der Gasphase befindlichen NH_3 -Moleküle an den Zellenwänden adsorbiert wird. Dies geschieht so lange, bis sich ein Gleichgewicht zwischen den in Gasphase

befindlichen und damit für den gemessenen Druck verantwortlichen NH_3 -Molekülen und den an den Zellenwänden adsorbierten gebildet hat.

Die sich aus Abb. 19 ergebende Zeit von 1 - 2 Stunden bis zur Druckstabilisierung stellt eine typische Wartezeit dar.

Im zweiten Fall waren die Zellenwände durch zunächst eingelassenes NH_3 -Gas mit NH_3 gesättigt worden. Danach wurde die Zelle einige Zeit ausgepumpt und anschließend das Zeitverhalten der Druckanzeige wieder beobachtet, wobei eine Druckzunahme zu verzeichnen war. Die Erklärung dafür ist, daß direkt nach Beendigung des Abpumpens sich kaum NH_3 -Moleküle in der Gasphase befinden, was bedeutet, daß zu diesem Zeitpunkt ein Gleichgewicht zwischen diesen und den zahlreichen adsorbierten NH_3 -Molekülen nicht besteht. Durch ständige Desorption von NH_3 -Molekülen werden sich die in der Zelle befindlichen Moleküle somit einem neuen Gleichgewicht annähern.

Diese Effekte sind insbesondere in einem Druckbereich unterhalb von 2 mbar nicht vernachlässigbar und müssen deswegen im vorliegenden Falle beachtet werden.

VI. Meßverfahren

1. NH₃-Druckbestimmung

Aufgrund des Adsorptionsverhaltens von NH₃ ist eine genauere Bestimmung des NH₃-Anteils in dem NH₃/Ar-Gemisch nur über eine optische Absorptionsmessung möglich.

Benutzt wird dabei das Lambert-Beersche Gesetz:

$$I = I_0 e^{-\alpha p l}$$

Hierbei bedeutet I_0 die einfallende, I die Intensität nach einer Wegstrecke l , p den Druck und α den Absorptionskoeffizienten. Die Gültigkeit dieses Gesetzes beschränkt sich auf den Kleinsignalbereich, wo die Entleerung des Grundzustandes vernachlässigt werden kann.

Als Lichtquelle wurde dabei die Xe-Blitzlampe verwendet. Gemessen wurde die Intensität sowohl bei der Aufnahme der Eichkurve als auch bei der eigentlichen Druckbestimmung stets im Maximum des UV-Signals, und zwar bei evakuierter Gaszelle I_0 und anschließend bei gefüllter Zelle I . Da die Intensität der Blitzlampe von Mal zu Mal schwankt, wird ein gemitteltes I aus 10 - 20 Signalverläufen bestimmt. Zur Eichkurvenfestlegung wurden mehrere Meßserien durchgeführt, zwischen denen die Gaszelle jeweils vollständig evakuiert wurde. Aufgrund der Adsorption von NH₃ war es dabei notwendig, nachdem eine gewisse Gasmenge in die Zelle eingelassen war, vor jeder Meßserie ca. 1 - 2 Stunden zu warten (Abb. 19), bis sich ein Gleichgewicht ausgebildet hatte.

Durchgeführt wurden die Messungen bei 2 UV-Wellenlängen, die den Bandenzentren der Grundzustandsabsorption von $v' = 0$ bzw. 1 entsprechen. Die Auflösung, mit der das UV-Absorptionsspektrum gemessen wurde, betrug 0.06 bzw. 0.05 nm. Da sich die entsprechenden Franck-Condon-Faktoren um ca.

einen Faktor 4 unterscheiden (Abb. 9), ergaben sich Eichkurven, die für verschiedene Druckbereiche geeignet sind und sich von ca. 0.1 bis 1.5 mbar erstrecken. Die Eichkurven sind in logarithmischer Darstellung in Abb. 20 aufgetragen.

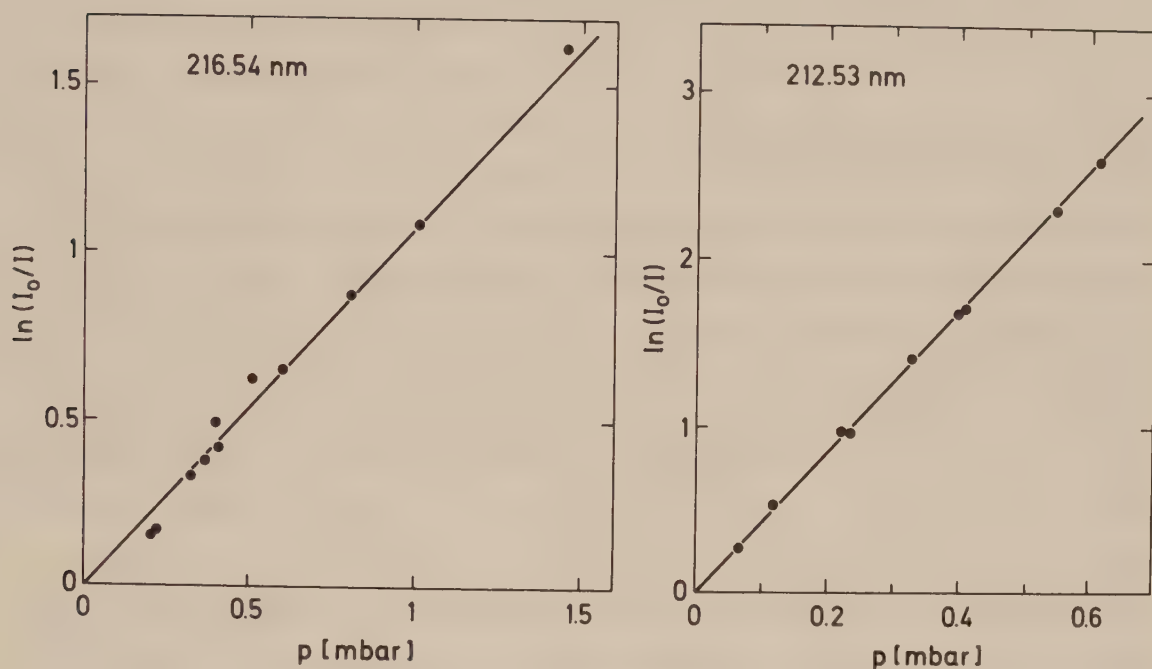


Abb. 20 Eichkurven zur NH_3 -Druckbestimmung über Absorption

Mit Hilfe dieser Eichkurven konnte stets der NH_3 -Partialdruck des NH_3/Ar -Gasgemisches durch Messung des transmittierten UV-Lichtes bei evakuierter und gefüllter Zelle auf $\pm 7\%$ bestimmt werden.

Um bei der Druckbestimmung die durch das Adsorptionsverhalten bedingte Wartezeit zu verkürzen, wurde vor Einlaß des Gasgemisches in die Meßzelle diese mit einem etwa 2 - 3 mal höheren als dem endgültig erwünschten NH_3 -Druck gesättigt. Das in der Zelle befindliche Gas konnte schnell wieder

abgepumpt werden, während das an den Zellenwänden adsorbierte Gas dort größtenteils verblieb. Dadurch war aber das Gleichgewicht zwischen Adsorption und Gasphase von NH_3 bei Einlaß des Gasgemisches schon relativ gut gegeben. Es war nun ausreichend, zwischen Gaseinlaß und der NH_3 -Druckbestimmung ca. eine halbe Stunde zu warten. Eine weitere Veränderung des Mischungsverhältnisses während der Meßdauer durch weitere Adsorption oder Desorption war nicht zu erwarten.

2. Durchführung der Messungen

Bei der Laserwellenlängenabstimmung ergab sich, daß insbesondere im R-Zweig der $10.4\text{ }\mu\text{m}$ -Bande die Dispersion des verwendeten Gitters zu gering ist, was ein Anschwingen von bis zu drei Laserlinien zur Folge hat. Die Ursache liegt darin, daß der spektrale Abstand zwischen einzelnen CO_2 -Laserlinien nicht konstant ist. Er verringert sich im R-Zweig gegenüber dem P-Zweig um etwa einen Faktor 2. Um sicherzustellen, daß nur mit einer Linie angeregt wird, wurden die unerwünschten spektralen Anteile mit einer Blende ausgeblendet. Die spektrale Reinheit einer Linie wurde insbesondere an den Randzonen des Strahlquerschnitts mit dem Spektrum Analyzer überprüft. Die räumliche Ausdehnung eines Laserimpulses konnte mit Hilfe eines auf schwarzem Photopapier erzeugten Brennflecks sichtbar gemacht werden.

Nach Überprüfung der eingestellten Laserwellenlänge wurde der Laserstrahl mit Hilfe zweier Umlenkspiegel stets so justiert, daß das Zentrum seines Strahlquerschnitts in der Achse der NH_3 -Zelle verlief. Dadurch wurde sichergestellt, daß der Fokus ebenfalls auf dieser Achse lag. Andernfalls hätte durch geringste Verunreinigungen der vergoldeten Oberfläche ein Gasdurchbruch induziert werden können, zumal der Fokusbereich (f = 30 cm) aufgrund der Laserstrahldivergenz (15 mrad) nur etwa halb so groß wie der Zelldurchmesser ist.

Durch den von der Meßkabine aus gegebenen Triggerimpuls wurde als erstes

der Stromkreis für die UV-Blitzlampe über eine Funkenstrecke geschlossen und diese damit gezündet. Über ein Zeitverzögerungsgerät wurde der Zeitpunkt der Laserentladung so getriggert, daß die Laseremission selbst im Maximum des UV-Signals erfolgte.

Die Zeitdifferenz zwischen Hauptentladung und Laseremission liegt bei einem Lasergasdruck von 900 mbar je nach Linie zwischen 1 - 2 μ s. Die relativen zeitlichen Schwankungen zwischen beiden betragen etwa 20 ns. Zum Triggern der Nachweiselektronik wurde, wie in Kap. V 1. beschrieben, ein über die Hauptentladung gewonnenes Signal verwendet. Damit wurde erreicht, daß über die an der Zeitbasis der Oszillographeneinschübe einstellbare Verzögerungszeit - auch bei einer Zeitablenkung von 500 ns/Skalenteil - die UV-Intensität vor Lasereinwirkung registriert werden konnte. Der zur Blitzlampenzündung verwendete Triggerimpuls konnte nicht verwendet werden, da die zeitlichen Schwankungen zwischen ihm und der Laseremission so groß waren, daß bei einer Zeitablenkung von 50 ns/Skalenteil das zu beobachtende Signal oft ganz oder teilweise außerhalb des Darstellungsbereichs lag.

Jede Messung bestand aus der gleichzeitigen Aufnahme des Laserimpulses auf dem Speicheroszillographen und des bei einer bestimmten Wellenlänge durch die NH_3 -Zelle hindurchgehenden UV-Signals auf dem Transient Digitizer. Dessen Signalspur wurde jeweils auf Magnetplatte abgespeichert. Eine zusätzliche Laserenergiemessung diente lediglich einer Stabilitätsüberprüfung des Lasers. War eine Messung durch irgendwelche Einflüsse unbrauchbar, wurde der entsprechende Datensatz auf der Magnetplatte gelöscht.

Die Spalteinstellungen des Monochromators waren typischerweise 100 μ m bei einer Höhe von 2 mm, was einer spektralen Auflösung von 0.06 nm entspricht. Die Verwendung kleinerer Spaltbreiten war aus Intensitätsgründen nicht möglich. Die angegebene spektrale Auflösung war allerdings ausreichend, um ein unterschiedliches Zeitverhalten bei der Erfassung verschiedener Rotationszustände desselben Schwingungszustandes feststellen zu können (s. Kap. VII 2.).

Bei Festhalten aller wesentlichen Parameter wie CO_2 -Laserwellenlänge, Laserenergie, UV-Wellenlänge, Spektralbereich, NH_3 -Druck, Ar-Druck wurden zum Zwecke der späteren Mittelung jeweils mehrere, d.h. bis zu 10 Messungen durchgeführt. Außerdem ist zwischen zwei Gruppen von Messungen zu unterscheiden. Einmal wurde mit einer Zeitauflösung von 50 ns/Skalenteil gearbeitet, um insbesondere das Besetzungsverhalten zu studieren, zum anderen wurde für die Messung der Rückrelaxation 500 ns/Skalenteil oder 1 μs /Skalenteil verwendet.

3. Datenverarbeitung

Zur rechnerischen Verarbeitung der auf Magnetplatte abgespeicherten Datensätze, die jeweils einer Transient Digitizer-Aufnahme entsprechen, wurde ein in Fortran geschriebenes Auswertprogramm verwendet. Dabei wurde ein von der Datenerfassungsgruppe des IPP erstelltes Unterprogramm benutzt, welches die einzelnen Datensätze vom Plattenspeicher ins Auswertprogramm holt.

Die wesentliche Aufgabe dieses Programms besteht darin, die einzelnen Datensätze bezogen auf eine durch den Laserimpuls gegebene Zeitmarke zeitgerecht zu addieren und zu mitteln. Da außerdem weniger der zeitliche Intensitätsverlauf $I(t)$ des UV-Lichtes als vielmehr das zeitliche Besetzungsverhalten $n(t)$ der einzelnen Zustände bei CO_2 -Laserbestrahlung interessiert, wird auf $n(t)$ umgerechnet. Das Besetzungsverhalten $n(t)$ ergibt sich durch Logarithmieren des Lambert-Beerschen Gesetzes

$$n(t) = \frac{\ln(I_0/I(t))}{l\sigma}$$

Durch $n(t)$ wird die Anzahl der Moleküle pro cm^3 angegeben, die sich in dem zu untersuchenden Zustand zu einem bestimmten Zeitpunkt befinden. I_0 bedeutet die konstante UV-Intensität vor Lasereinwirkung, l die Länge der Gaszelle, σ den Absorptionsquerschnitt.

Das Programm berechnet zunächst $\ln(I_0/I(t))$, was eine der Besetzung proportionale Größe ist. Um das Besetzungsverhalten bei den einzelnen Schwingungszuständen oder bei verschiedenen Rotationszuständen vergleichen zu können, ist eine auf den Endwert normierte Darstellung erforderlich. Eine derartige Normierung ist allerdings nur dann sinnvoll, wenn zu diesem Zeitpunkt die Besetzung aller zu vergleichenden Zustände einen zeitlich konstanten Wert erreicht hat, und sie sich somit im Gleichgewicht zwischen Besetzung und Rückrelaxation befinden. Es wird somit der Besetzungsverlauf von der Besetzung Null bis zur maximalen Besetzung bei den einzelnen Zuständen dargestellt. Diese maximale Besetzung ist spätestens gegen Ende des Laserimpulses also ca. 350 ns nach Beginn der Laseremission gegeben.

Die Aufnahmen wurden üblicherweise mit einer Zeitablenkung von 50 ns/Skalenteil gemacht, was insgesamt einer Aufzeichnungsdauer von 500 ns entspricht. Die Zeitverzögerungseinstellung wurde stets so gewählt, daß nach 50 - 100 ns die Aufzeichnung des Laserimpulses einsetzt. Damit war eine genügend große Zeitspanne gegeben, die eine genaue Bestimmung von I_0 , also der UV-Intensität vor Lasereinwirkung, ermöglicht. Die durchgeführte Normierung bezieht sich auf die während der letzten 70 ns erreichte Besetzung. Sowohl zur Bestimmung von I_0 als auch zur Festlegung der Normierung war es jeweils notwendig, über einen gewissen Zeitbereich zu mitteln infolge der dem eigentlichen UV-Signal überlagerten Unterstruktur (Abb. 21a).

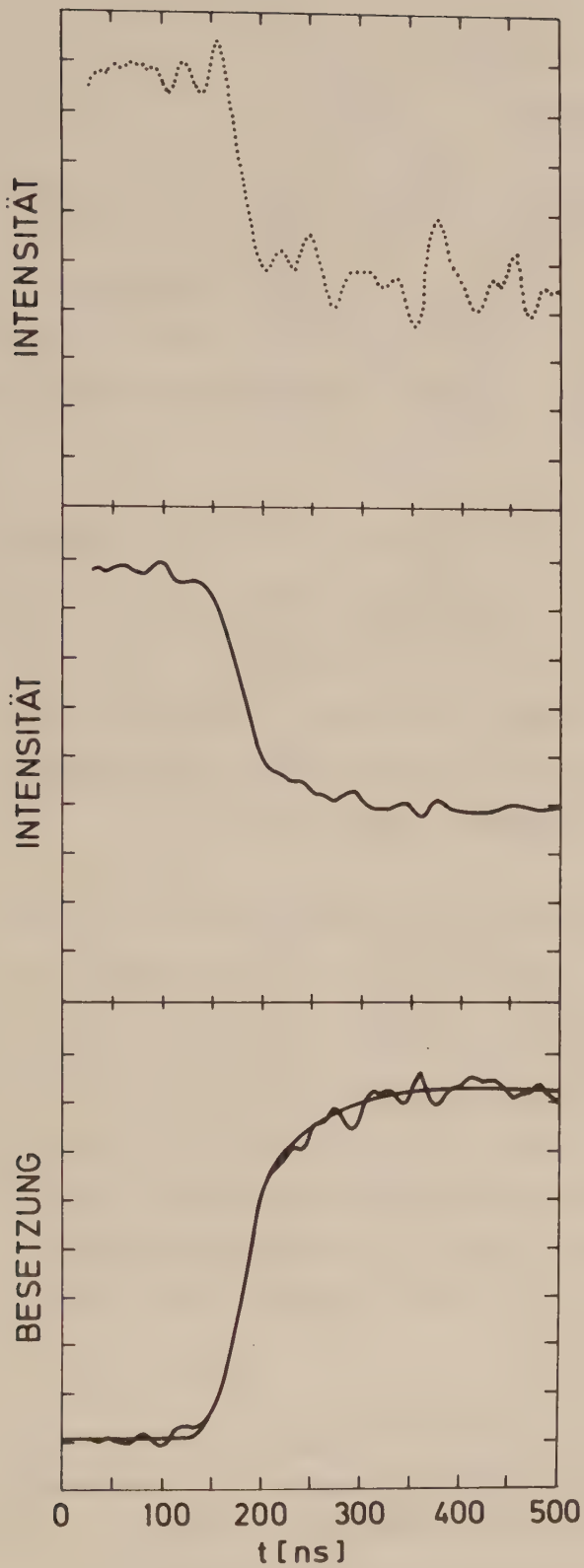
Zur genauen Intensitätsbestimmung war bei der bei einer Meßreihe gewählten Vertikaleinstellung die Aufnahme und Abspeicherung einer Nulllinie notwendig, auf die der Rechner dann die einzelnen Aufnahmen beziehen konnte.

Zur Durchführung dieser Auswertung war auch die gleichzeitige Aufnahme eines Laserimpulses auf Transient Digitizer und Speicheroszillograph notwendig. Der Rechner bestimmte mit Hilfe dieser Aufnahme als Zeitmarke den Zeitpunkt des Beginns der Laseremission. Gleichzeitig wurde am Speicheroszillographen im Verlauf der steilen Anstiegsflanke ebenfalls eine Zeitmarke abgelesen, die dem Zeitpunkt entsprach, zu dem 30% des Pulsmaximums erreicht waren. Diese Ablesung wurde bei allen späteren Aufnahmen durch-

geführt, so daß bei der Auswertung die Zeitdifferenz zur ursprünglichen Zeitmarke dem Rechner jeweils eingegeben werden konnte. Diesem war es somit möglich, die einzelnen Datensätze gemäß der eingegebenen Differenz auf der Zeitachse zu verschieben, so daß eine zeitgerechte, d.h. auf den jeweiligen Laserimpuls bezogene Addition und Mittelung der Datensätze durchgeführt werden konnte. Gleichzeitig diente die dem Laseremissions-einsatz entsprechende Zeitmarke zur Bestimmung von I_0 , indem bei den einzelnen Datensätzen die mittlere Intensität bis zu diesem Zeitpunkt bestimmt wurde. Bei der Festlegung des Laseremissionseinsatzes bezüglich des UV-Signals mußte allerdings die Laufzeit der Elektronen im Photomultiplier berücksichtigt werden. Diese wurde aus dem Datenblatt entnommen, wobei sich bei der angelegten Betriebsspannung von 1600 V ein Wert von 45 ns ergibt. Zeitdifferenzen aufgrund unterschiedlicher Kabellängen waren zu vernachlässigen.

Zur Verdeutlichung der einzelnen Datenverarbeitungsschritte sind die jeweiligen Zwischenstufen in Abb. 21 dargestellt. Abb. 21a) zeigt die Darstellung des Signalverlaufs $I(t)$ einer einzigen Messung. Dabei wird auch die Notwendigkeit einer Mittelung infolge der dem UV-Signal überlagerten Unterstruktur deutlich (Kap. V 3). In Abb. 21b) ist die Mittelung über 10 Einzelmessungen dargestellt, nachdem diese zuvor zeitgerecht addiert wurden. Die in Abb. 21a) dargestellte Messung ist in dieser Mittelung enthalten. Es ist dabei eine wesentliche Glättung des Signalverlaufs bezüglich der Unterstruktur festzustellen. In Abb. 21c) ist das entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz ermittelte Besetzungsverhalten $n(t)$ dargestellt. In dieser Abbildung ist auch eine von Hand durchgeführte Glättung dieser Kurve eingezeichnet, die den Einfluß der noch verbliebenen und störenden Unterstruktur nicht mehr enthält. Eine rechnerische Anpassung war dabei nicht sinnvoll, da die analytische Funktion der anzupassenden Kurve nicht bekannt ist. Im weiteren wird zur Darstellung des Besetzungsverhaltens nur noch eine derart geglättete Kurve verwendet.

Abb. 21 Die einzelnen Stufen
der Datenverarbeitung



a) Signalverlauf einer
einzigen Messung

b) Mittelung über 10 Ein-
zelmessungen, inclusive a)

c) Das dem Signalverlauf b)
entsprechende Besetzungs-
verhalten und die ge-
glättete Kurve

VII Meßergebnisse

1. Diskussion einer typischen Meßserie

Die in Kap. III 3. dargestellten spektroskopischen Untersuchungen für den UV-Bereich erlauben bei Beobachtung des Intensitätsverlaufs in unterschiedlichen Spektralbereichen (Auflösung: 0.06 nm) verschiedene, aber gut definierte Rotationszustände von 1^+ , 1^- und 2^+ zu erfassen und auftretende Unterschiede bezüglich des zeitlichen Besetzungsverhaltens nachzuweisen.

In Abb. 22 ist das Ergebnis einer typischen Meßserie bei den angegebenen Druckverhältnissen dargestellt. Zur Anregung wurde dabei die P(34)-Linie verwendet, deren Intensitätsverlauf ebenfalls eingezeichnet ist. In Kap. VI 3. ist ausführlich beschrieben, wie sowohl das zeitliche Besetzungsverhalten bei den einzelnen Monochromatoreinstellungen ermittelt wurde als auch wie es möglich ist, das Besetzungsverhalten und den anregenden Laserimpuls bezogen auf dieselbe Zeitskala darzustellen.

Betont sei hier nochmals, daß die Besetzungen jeweils auf den gleichen Endwert normiert und eine zuvor bestehende thermische Besetzung vernachlässigt wurde. Der Endwert der einzelnen Zustände entspricht jeweils der maximal erreichten Besetzung, welche durch Anregung des Laserimpulsausläufers und einsetzender Rückrelaxation ein gewisses stationäres Verhalten zeigt. Die Kurven bedeuten also keinesfalls, daß die verschiedenen, jeweils erfaßten Zustände gegen Ende des Beobachtungsbereichs stets gleich stark besetzt sind. Die sich tatsächlich ergebende Besetzungsdichte wurde allerdings bestimmt und die Resultate sind in Kap. VII 3.2. dargestellt und diskutiert.

Diese Art der auf den Endwert normierten Darstellung ist für die Auswertung außerordentlich nützlich, denn die Schnittpunkte jeder horizontalen Linie mit den Kurven der Besetzung liefern stets die Zeitpunkte, an denen ein bestimmter Prozentsatz der sich schließlich ergebenden Besetzung

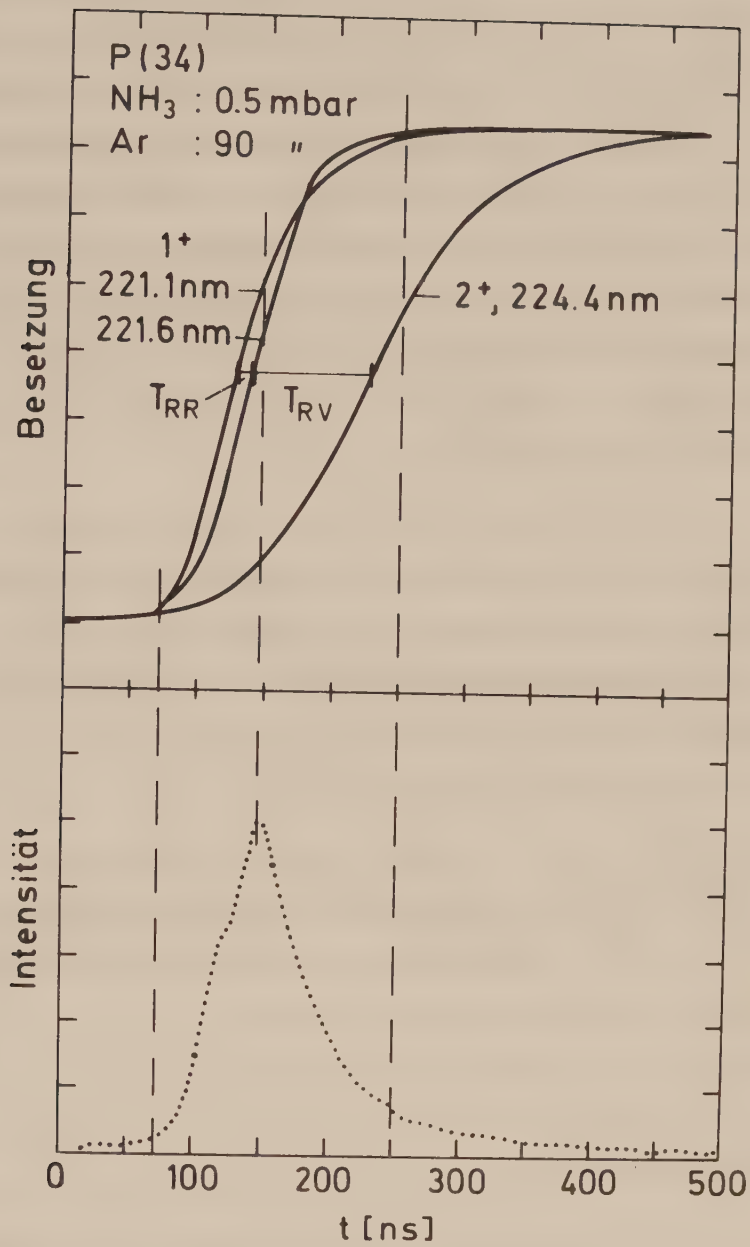


Abb. 22 Beispiel einer Meßserie einschließlich des anregenden Laserimpulses

erreicht wird. Somit ist ein schneller und direkter Vergleich der Besetzungsrate bei den einzelnen Zuständen möglich. Verglichen werden stets die Zeitpunkte, an denen die Besetzung 50 % erreicht. Erstens sind dort die Anstiegsflanken am steilsten und somit die Ablesefehler aufgrund der in Kap. V 3. erwähnten Unterstruktur am kleinsten. Zweitens treten zu Zeiten, an denen der Laserimpuls gerade anschwingt oder sein Ausläufer nur noch unwesentlich zur optischen Anregung beiträgt, die jeweils zugrundeliegenden Besetzungsmechanismen weniger deutlich hervor. Dahingegen ist üblicherweise zu Zeitpunkten, an denen die einzelnen beobachteten Zustände 50 % ihrer endgültigen Besetzung erreichen, stets noch von einer starken optischen Anregung auszugehen, was sich auch aus Abb. 22 ergibt.

Aus Abb. 22 ist zu erkennen, daß insbesondere die Besetzung von 1^+ praktisch gleichzeitig mit dem Einsatz des Laserimpulses beginnt, daß mit abfallender Laserintensität auch die 1^+ -Besetzung nicht mehr so stark ansteigt und daß sich während der Anregung durch den Ausläufer des Laserimpulses die 1^+ -Besetzung in einem Gleichgewicht befindet, während bei 2^+ noch ein weiterer Anstieg zu verzeichnen ist.

Aus Abbildungen nach Art von Abb. 22 werden in Kap. VII 2. Rotationsrelaxationszeiten T_{RR} und in Kap. VII 5. Rotationsschwingungsrelaxationszeiten T_{RV} abgeleitet und jeweils ihre Abhängigkeit von der Anregungslinie und den Druckverhältnissen diskutiert.

2. Rotationsrelaxation

Bei der Wechselwirkung der CO_2 -Laserbestrahlung mit NH_3 -Molekülen wird stets eine größere Anzahl von Rotationsschwingungsübergängen angeregt. Dies ist für die verwendeten Laserlinien in den Abb. 2, 3, 4 dargestellt.

Eine typische Laserintensität von 10 MW/cm^2 ergibt für die P(32)-Linie bei einer Energie von $933 \text{ cm}^{-1}/\text{Photon}$ umgerechnet $5.4 \times 10^{26} \text{ Photonen/cm}^2 \text{ s}$.

Bei einem Absorptionskoeffizienten $\alpha = 2 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ oder umgerechnet einem Absorptionsquerschnitt $\sigma = 7.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ wird der entsprechende Übergang gemäß $I\sigma = 4 \times 10^7 \text{ Photonen/Molekül} \times s$ im Mittel nach 25 ns gesättigt sein; d.h. eine Gleichbesetzung von Anfangs- und Endzustand ist erreicht. Bei einer typischen Halbwertsbreite eines Laserimpulses von 100 ns ist es nun durch schnelle Rotationsrelaxation im Schwingungsgrundzustand möglich, mehr NH_3 -Moleküle in einen angeregten Schwingungszustand anzuregen. Durch die Rotationsrelaxation wird das in der Besetzungsverteilung durch die erfolgten Übergänge erzeugte "Loch" schnell wieder aufgefüllt, so daß sich wieder viele Moleküle im geeigneten Ausgangszustand befinden und somit weitere Moleküle durch Absorption von CO_2 -Laserstrahlung in einen angeregten Schwingungszustand übergeführt werden können.

Diese Rotationsrelaxation wird dadurch erreicht, daß dem NH_3 als Stoßpartner Ar beigemischt wird. Typische Druckwerte sind 0.5 mbar NH_3 und 100 mbar Ar. Eine beschleunigte Rotationsrelaxation nur durch Erhöhung des NH_3 -Druckes ist nicht sinnvoll, da dadurch bei der Besetzung höherer Schwingungsniveaus der V-V-Transfer (Kap. VII 5.1.) eine wesentliche Rolle spielen würde. Dieser Besetzungsmechanismus soll aber im Rahmen der hier vorliegenden Untersuchungen vermieden werden, da er die anderen, in den folgenden Kapiteln beschriebenen Besetzungsmechanismen überlagern und deren genaue Analyse erschweren würde.

Die Auswirkungen der Rotationsrelaxation im angeregten Schwingungszustand sind ähnlich denen im Grundzustand. Die optische Anregung führt bei den jeweiligen Endzuständen zu einer Überbesetzung und somit zu einer nicht-thermischen Besetzungsverteilung. Durch die Rotationsrelaxation wird aber gerade diese Besetzung bei den betroffenen Rotationsschwingungsniveaus schnell, d.h. im ns-Bereich, abgebaut und thermalisiert. Nach einiger Zeit wird sich also die durch optische Anregung hervorgerufene Überbesetzung der jeweiligen Endzustände auf alle Rotationsniveaus des betreffenden Schwingungszustandes umverteilt haben, so daß die Besetzungsverteilung über alle Rotationszustände wieder einer Boltzmann-Verteilung

entspricht. Diese ist deswegen auch in den entsprechenden Abb. 2, 3, 4 eingezeichnet.

Bei den einzelnen Laserlinien wird fast ausschließlich ein Inversionszustand, nämlich 1^+ oder 1^- angeregt (s. Tab. 2). Der Energieabstand zwischen Inversionszuständen gleicher Rotationsquantenzahl liegt bei 36 cm^{-1} , was klein gegenüber der mittleren thermischen Energie kT ist. Folglich ist zu erwarten, daß sich die Rotationsrelaxation nicht auf den direkt angeregten Inversionszustand beschränkt, sondern beide Inversionszustände 1^+ und 1^- umfaßt. Dies konnte experimentell bestätigt werden und steht somit auch in Einklang mit früheren Arbeiten /17, 18, 54, 55/.

In diesen früheren Arbeiten wurde gezeigt, daß es für stoßbedingte Rotationsübergänge gewisse Auswahlregeln gibt, die allerdings nicht die Strenge der optischen Auswahlregeln besitzen, aber eine Aussage darüber erlauben, welche Rotationsübergänge bevorzugt und somit auch schneller erfolgen. Für NH_3 - NH_3 -Stöße sind insbesondere Übergänge zwischen Niveaus unterschiedlicher Parität ($+\longleftrightarrow-$) bevorzugt, wobei gleichzeitig Übergänge mit $\Delta K = 0$ und $\Delta J \leq 1$ wahrscheinlicher sind. Aber aufgrund der Druckverhältnisse im vorliegenden Fall sind Übergänge infolge von NH_3 -Ar-Stößen wesentlicher. Für diese besitzen die soeben erwähnten Stoßauswahlregeln keine Gültigkeit. Die NH_3 -Edelgas-Stöße unterliegen allerdings der schon in Kap. II 3. aufgeführten Regel: A-Symmetrie $\longleftrightarrow$ E-Symmetrie /34/. Zusätzlich gilt $\Delta k = 3n$ (n : natürliche Zahl), wobei k der Rotationsquantenzahl K einschließlich des Vorzeichens entspricht. Es ist also auch ein Stoßübergang von $K = -1$ auf $K = +2$ erlaubt.

Aus den bisherigen Ausführungen ergibt sich, daß bei Beobachtung innerhalb eines bestimmten Spektralbereichs und somit auch stets mehrerer Rotationszustände (J, K) diese aufgrund der erwähnten Stoßauswahlregeln ein unterschiedliches Besetzungsverhalten besitzen. Außerdem sind die für die Stärke der Absorption verantwortlichen Parameter für die einzelnen Zustände verschieden. Es wird somit ein Zeitverhalten registriert, welches einem gewichteten Durchschnitt der jeweils beobachteten Rota-

tionszustände entspricht. Dabei ist noch zu erwähnen, daß sich gemäß Abb. 6 auf der langwelligen Seite vom Bandenursprung stets P- und Q-Zweig überlagern, während im R-Zweig die Rotationszustände wesentlich dichter liegen, so daß auch hier jeweils mehrere J-Zustände erfaßt werden.

Zur Beobachtung der Rotationsrelaxation und zur Überprüfung, ob dieser Effekt mit der gegebenen Apparatur überhaupt zeitlich auflösbar ist, wurden Messungen bei verschiedenen UV-Wellenlängen der $0 \leftarrow 1^+$ - und $1 \leftarrow 1^-$ -Bande durchgeführt. Als Meßpunkte wurden gemäß Abb. 6 insbesondere 221.1 nm, 221.6 nm bzw. 221.7 nm und 217.6 nm gewählt. Bei 221.1 nm werden ausschließlich die unteren Rotationszustände mit $(J, K) = (1, K)$ und bei 221.6 nm oder 221.7 nm bzw. 217.6 nm höhere Rotationszustände mit $(8, K)$ und $(9, K)$ aus dem Q-Zweig und $(4, K)$ aus dem P-Zweig erfaßt.

Eine Abschätzung, ob der Absorptionsbeitrag des Q- oder des P-Zweiges überwiegt, ergibt, daß etwa zwei Drittel der Gesamtaborption in diesem Spektralbereich durch den Q-Zweig erfolgt. Bei dieser Abschätzung wurde allerdings vorausgesetzt, daß sich in $1^+/1^-$ schon eine Boltzmann-Verteilung über alle Rotationszustände ausgebildet hat. Der relative Beitrag des Q- bzw. P-Zweiges kann dann analog der Linienstärkenbestimmung in Kap. III 2. a) ermittelt werden.

Bei mehreren Messungen sowohl mit der P(32)- als auch mit der P(34)-Linie, wobei der Ar-Druck zwischen 33 und 198 mbar variiert wurde, ergab sich bei einer Ablesegenauigkeit von ± 5 ns ein zeitgleiches Besetzungsverhalten bei 221.6 nm bzw. 217.6 nm. Da dabei einmal der 1^+ -Zustand und das andere Mal der 1^- -Zustand erfaßt wird, wird dadurch eindeutig bestätigt, daß die Rotationsrelaxation beide Inversionszustände umfaßt, unabhängig davon, welcher Zustand primär optisch angeregt wird.

Dieses Ergebnis bestätigt aber auch, daß, wie nach Kap. III 3. zu er-

warten, bei 221.6 nm nicht der 2^- -Zustand beobachtet wird. Dieser für das Verständnis der hier auftretenden Besetzungsmechanismen wesentliche Punkt ist in /16/ nicht beachtet worden, was dort zu Interpretationsschwierigkeiten führte.

Bei Anregung mit der P(34)-Linie wurde bei verschiedenen Druckeinstellungen das Besetzungsverhalten sowohl bei 221.1 nm als auch bei 221.6 nm bzw. 217.6 nm gemessen, wobei im ersten Fall insbesondere die Rotationszustände (1, K) und im zweiten Fall hauptsächlich (8, K) und (9, K) mit einer Beimischung von (4, K) erfaßt werden.

Es zeigte sich, daß die unteren Rotationszustände (1, K) schneller besetzt werden als (8, K) und (9, K). Dies ist auch verständlich, da bei P(34) insbesondere $J = 3, 4, 5$ optisch gepumpt wird (s. Abb. 4) und somit aufgrund der kleineren Energiedifferenzen für einen $\Delta J = 1$ -Übergang zu niederen Rotationsquantenzahlen hin dieser Prozeß auch rascher ablaufen wird als ein Übergang von $J = 8$ auf $J = 9$. Um dies deutlicher zu machen, sei als Zahlenbeispiel die Energiedifferenz für einen Rotationsübergang $(3, 2) \rightarrow (2, 2)$ bzw. $(8, 6) \rightarrow (9, 6)$ jeweils für 1^+ angegeben, wobei die Berechnung gemäß Kap. III 2.a) erfolgt. Für den ersten Fall ergibt sich $\Delta E = 60 \text{ cm}^{-1}$ und im zweiten Fall 180 cm^{-1} . Da in einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung die Anzahl der Teilchen mit kinetischer Energie $> 180 \text{ cm}^{-1}$ um einen Faktor 1.8 kleiner ist als solche mit einer Energie $> 60 \text{ cm}^{-1}$, werden sich die Relaxationsraten um einen ähnlichen Faktor unterscheiden. Ein noch wesentlich größerer Unterschied ist für die Zeit bis zur Erreichung der Gleichgewichtseinstellung zu erwarten, da dafür mehrere Schritte erforderlich sind.

Entsprechend Abb. 22 konnten nun in Abhängigkeit vom Druck Zeitdifferenzen T_{RR} gemessen werden, die ein Maß dafür sind, wie schnell die Rotationsrelaxation eine Annäherung an die Boltzmann-Verteilung bewirkt.

Zur Rotationsrelaxation tragen allerdings nicht nur NH_3 -Ar-Stöße bei,

sondern infolge ihres wesentlich größeren effektiven Stoßquerschnittes auch NH_3 - NH_3 -Stöße. Nach /56/ ergeben sich für den Rotationszustand (3, 3) des Schwingungsgrundzustandes als experimentelle Werte: $\sigma(\text{NH}_3 - \text{Ar}) = 43 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ und $\sigma(\text{NH}_3 - \text{NH}_3) = 598 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. Die Meßwerte T_{RR}^{-1} wurden deshalb gegen einen gewichteten Gesamtdruck aufgetragen gemäß:

$$p = p_{\text{Ar}} + [\sigma(\text{NH}_3 - \text{NH}_3) / \sigma(\text{NH}_3 - \text{Ar})] p_{\text{NH}_3}$$
 Das Ergebnis ist in

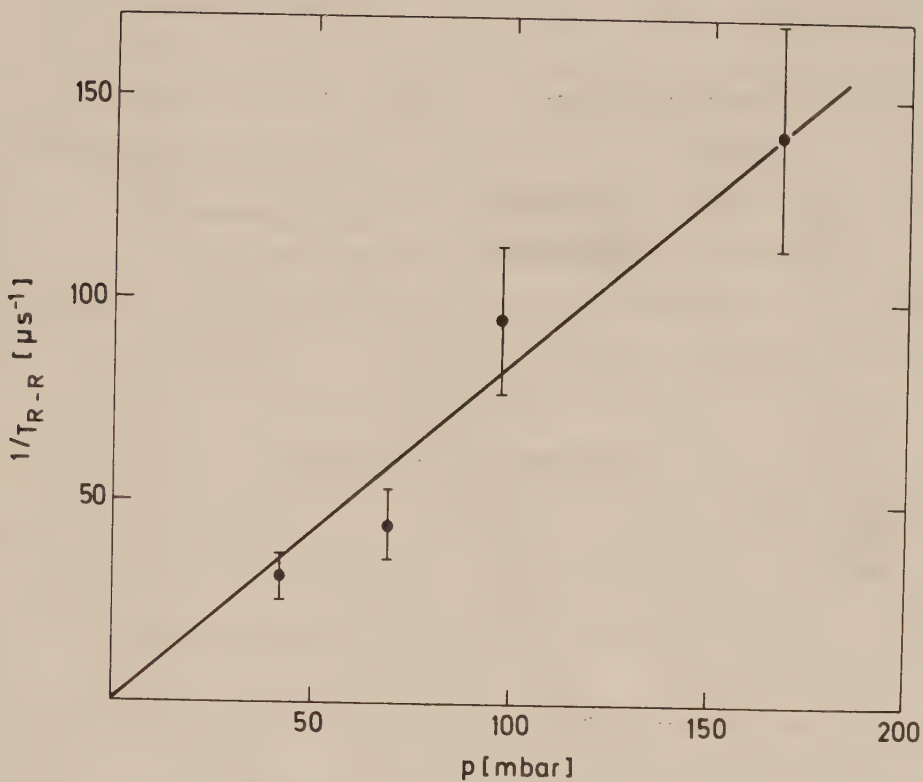


Abb. 23 T_{RR} ist die gemessene Differenz der Besetzungszeit der Zustände (1, K) und (8, K), (9, K) bei Anregung mit der P(34)-Linie

Abb. 23 dargestellt. Die Größe der Fehler ($\pm 20\%$) ergibt sich aus der schwierigen Bestimmung der Zeitdifferenzen im ns-Bereich, wie aus Abb. 22 zu ersehen ist. An die Meßpunkte T_{RR}^{-1} konnte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate eine Gerade angepaßt werden gemäß der Stoßprozessen zugrundeliegenden Beziehung $k = (pT)^{-1}$, wobei k die Ratenkonstante für Rotationsrelaxation enthält. Die Meßpunkte bestätigen somit, daß die beobachteten Zeitdifferenzen auf eine Rotationsrelaxation im optisch angeregten $1^+/1^-$ -Zustand zurückzuführen sind.

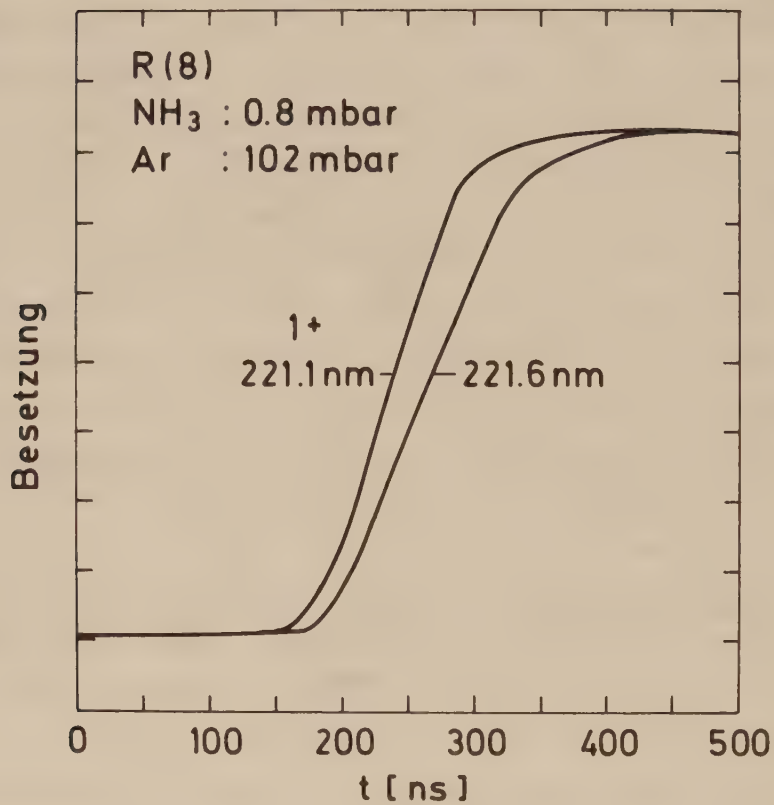


Abb. 24 Besetzungsverhalten bei Beobachtung verschiedener Rotationsniveaus des 1^+ -Zustandes

Diese Aussage wird durch weitere Experimente unterstützt, bei denen mit anderen Laserlinien angeregt wurde. In Abb. 24 ist das Meßergebnis für die R(8)-Linie dargestellt, wobei annähernd die gleichen Druckverhältnisse herrschen, wie bei dem in Abb. 22 dargestellten Besetzungsverhalten, wo zur Anregung die P(34)-Linie verwendet wurde. Dennoch ergibt sich für T_{RR} ein um einen Faktor 2.5 größerer Wert. Dies wird verständlich, wenn man beachtet, welche Rotationsniveaus durch die R(8)-Linie gemäß Abb. 2 direkt besetzt werden, nämlich insbesondere (1, K), (2, K) und (3, K) von 1^- . Aufgrund der im Vergleich zur mittleren thermischen Energie kleinen Inversionsaufspaltung werden die niederen bei 211.1 nm beobachteten Rotationszustände von 1^+ über einen einzigen Relaxationsübergang schnell besetzt, während viele Rotationsübergänge zur Besetzung von (8, K) und (9, K) notwendig sind, die bei 221.6 nm beobachtet werden. Wird stattdessen mit der R(6)-Linie angeregt, bei der primär (5, K) gepumpt wird, so ist T_{RR} nur noch halb so groß wie bei Anregung mit der R(8)-Linie. Hier werden auch wesentlich weniger ΔJ -Übergänge zur Besetzung der oberen Rotationsniveaus benötigt, während (1, K) aufgrund der relativ kleinen Energiedifferenzen für einen ΔJ -Übergang schnell besetzt wird. Dies wird in Abb. 31 verdeutlicht.

Die sich bei P(32) und P(34) ergebenden relativ kleinen Werte für T_{RR} beruhen darauf, daß dort auch höher liegende Rotationszustände, nämlich (9, 6) bzw. (8, 6), stark optisch angeregt werden und diese spektral innerhalb des Beobachtungsbereichs liegen (Abb. 3 und 6).

Bei Anregung mit der P(26)-Linie wurde bei einem Ar-Druck von 50 mbar und einem NH_3 -Druck von 1.7 mbar ein gleichzeitiger Besetzungsanstieg bei verschiedenen Meßpunkten festgestellt. Gemessen wurde bei 220.9, 221.1, 221.3, 221.6, 217.1 und 217.6 nm. Dieses Verhalten wird durch Abb. 3 verständlich, da P(26) eine Vielzahl von Rotationszuständen zwischen $J = 3$ und $J = 12$ anregt.

Bei Anregung mit der R(14) betrug der Ar-Druck 24 mbar und der NH_3 -Druck 2.2 mbar. Gemessen wurde bei 221.0 nm, wo das Inversions-Niveau des optisch angeregten Zustands nachgewiesen wird und bei 220.8 nm, wo (8, K)

und (7, K) erfaßt wird. Da nach Abb. 3 im wesentlichen nur ein Zustand angeregt wird, würde man bei dem relativ kleinen Druck ein großes T_{RR} erwarten. Es wird aber eine Gleichzeitigkeit bezüglich der Besetzung nachgewiesen. Dies beruht darauf, daß in diesem Fall die Rotationsrelaxation schneller erfolgt als Moleküle über den einzig möglichen Kanal angeregt werden können, so daß sich, bezogen auf die letztlich erreichte Besetzung für alle Rotationszustände annähernd das gleiche Besetzungsverhalten ergibt.

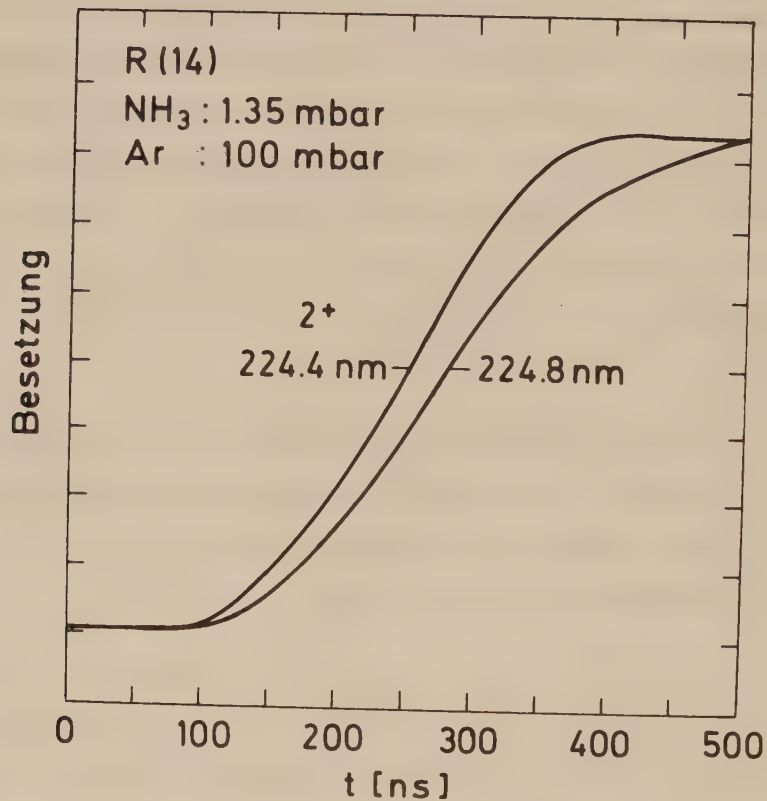


Abb. 25 Besetzungsverhalten bei Beobachtung verschiedener Rotationsniveaus des 2^+ -Zustandes

Ohne sich zunächst über den prinzipiellen Besetzungsmechanismus von 2^+ klar zu sein, ist es im Rahmen der Messungen der Rotationsrelaxation interessant, daß sich diese Rotationsrelaxation auch im 2^+ -Zustand nachweisen läßt. Als Beispiel ist dies in Abb. 25 dargestellt. Dabei entsprechen die Druckverhältnisse, die bei den einzelnen Meßpunkten erfaßten Rotationszustände und T_{RR} der in Abb. 24 dargestellten Messung mit R(8) als Anregungslinie. Dies ist insofern bemerkenswert, als durch die R(8)-Linie insbesondere niedrige Rotationszustände angeregt werden. Für ein genaueres Verständnis sei auf Kap. VII 5. verwiesen.

Eine Relaxationskonstante aus der in Abb. 23 dargestellten Geraden zu ermitteln, erschien aus folgenden Gründen nicht sinnvoll: Einmal wird eine große Anzahl von Rotationszuständen mit unterschiedlichem Absorptionsquerschnitt angeregt. Zum anderen wird jeweils die zeitliche Besetzungsdifferenz des mittleren Besetzungsverhaltens mehrerer Rotationszustände beobachtet. Dennoch soll wenigstens die Größenordnung mit Literaturwerten verglichen werden. Aus dem vorher erwähnten Stoßquerschnitt für NH_3 -Ar ergibt sich gemäß

$$\sigma = \frac{1}{\tau n \bar{v} \sqrt{2}} \quad \text{wobei} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8 k T}{\pi m}}$$

eine mittlere Relaxationszeit τ von 1.3 ns für 100 mbar. n ist die Anzahl der Teilchen/cm³, $\bar{v}$ die mittlere thermische Geschwindigkeit, k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur in K und m die reduzierte Masse von NH_3 und Ar.

In einer weiteren Arbeit /57/ ist für σ $225 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ angegeben, was für 100 mbar einem τ von 0.25 ns entspricht.

Die aus Abb. 23 ermittelte Zeitdifferenz für 100 mbar, nämlich 11.8 ns, liegt somit im Rahmen obiger Literaturwerte, zumal diese für energetisch tief liegende Rotationszustände (3, 2) bzw. (3, 3) des Schwingungsgrundzustandes ermittelt wurden, wo sowohl der Energieabstand für einen

$\Delta J = 1$ -Übergang als auch die Inversionsaufspaltung gering ist und somit ein Übergang vergleichsweise schnell erfolgen wird. Außerdem sind in den hier gemessenen Zeiten T_{RR} jeweils mehrere Rotationsübergänge enthalten.

3. Bestimmung der Besetzungsdichte

Nicht nur das relative zeitliche Besetzungsverhalten der einzelnen Schwingungsniveaus bei Laseranregung ist von Interesse, sondern auch die jeweils erreichte Besetzungsdichte $n(v)$ [Molek./cm³]. Es kann nämlich durch Vergleich der bei verschiedenen Schwingungszuständen erreichten Besetzung ebenfalls Information über den für sie verantwortlichen Mechanismus gewonnen werden.

Die Besetzungsdichte wurde mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes bestimmt (Kap. VI 1.). Dazu ist allerdings die Kenntnis der jeweiligen Absorptionsquerschnitte notwendig, deren Messung im nachfolgenden Abschnitt beschrieben wird.

3.1 Messung der UV-Absorptionsquerschnitte

Die Absorptionsquerschnitte wurden für die Wellenlängen bestimmt, bei denen das zeitliche Besetzungsverhalten beobachtet wurde. Die einzelnen Wellenlängen sind in Tab. 3 angegeben. Die spektrale Auflösung betrug jeweils 60 pm entsprechend der Monochromatoreinstellung, die bei den Messungen des Zeitverhaltens üblich war. Nur bei 198.1 nm war es aus Intensitätsgründen notwendig, bei einer größeren Spaltbreite (350 μ m) zu messen, die einer Auflösung von 0.21 nm entspricht.

Die Messungen wurden analog dem in Kap. VI 1. beschriebenen Verfahren durchgeführt, welches der Festlegung der für die NH_3 -Druckbestimmung notwendigen Eichkurven diente. Zunächst wurde bei evakuierter Gaszelle I_0 gemessen und dann bei verschiedenen Druckeinstellungen jeweils die

transmittierte Intensität I , wobei jeweils über 10 - 20 Messungen gemittelt wurde.

Bei Wellenlängen, bei denen die Besetzung von 1^+ bzw. 1^- beobachtet wurde, erstreckte sich der verwendete Druckbereich bis zu 10 mbar. Bei den 2^+ zuzuordnenden Wellenlängen war auch noch bei 50 mbar die transmittierte Intensität gut meßbar. Das liegt daran, daß sich in den energetisch höher liegenden Zuständen aufgrund des Boltzmannfaktors $n_1/n_0 = \exp(-\Delta E/kT)$ entsprechend weniger Moleküle befinden, die zur Absorption beitragen können.

Wie in Abb. 20 in Kap. VI 1. wurden die bei den einzelnen Wellenlängen erhaltenen logarithmierten Intensitätsverhältnisse $\ln(I_0/I)$ - jeweils 3 bis 4 - gegen den Druck aufgetragen. Anschließend wurde an die Meßwerte eine Gerade angepaßt, wobei als einziger freier Parameter die Steigung verbleibt, da die Gerade durch den Ursprung verlaufen muß. Aus der Steigung kann dann der jeweilige Absorptionsquerschnitt ermittelt werden gemäß $\sigma = \ln(I_0/I) / n l$. Dabei ist bei der Umrechnung von Druck p in Besetzungsdichte $n(v)$ die Abhängigkeit vom Boltzmannfaktor zu beachten.

Bei einem NH_3 -Druck von 1 mbar, was 2.69×10^{16} Molek./ cm^3 entspricht, befinden sich gemäß dem Boltzmannfaktor 1.1% aller Moleküle im $1^+/1^-$ - Zustand oder absolut 2.96×10^{14} und in 2^+ 1.2×10^{13} Molek./ cm^3 .

In Tab. 3 sind die gemessenen Absorptionsquerschnitte angegeben, wobei betont werden muß, daß sich diese nicht auf den gesamten Schwingungszustand, sondern nur auf den bei den einzelnen Wellenlängen erfaßten Spektralbereich beziehen.

Der Fehler der angegebenen Absorptionsquerschnitte wurde zu 10% abgeschätzt. Er setzt sich zusammen aus der bei der jeweiligen Bestimmung von I_0 , I und p gegebenen Unsicherheit.

Die gemessenen Absorptionsquerschnitte σ sollen nun mit den in Abb. 9

Tabelle 3: UV-Absorptionsquerschnitte

Ausgangs- zustand	End- zustand A_2''	Wellenlänge λ_{vac} [nm]	Auflösung [pm]	σ [10^{-18} cm^2]
1^+	0	221.0	60	$4.8 \pm 10\%$
1^+	0	221.1	60	7.2 "
1^+	0	221.6	60	4.2 "
1^-	1	217.2	60	28.1 " *
1^-	1	217.6	60	10.5 " *
2^+	0	224.4	60	14.0 "
0^+	5	198.1	210	3.2 "

* - Werte sind infolge einer von 0^+ ausgehenden Überlagerung nicht eindeutig auf 1^- zu beziehen.

angegebenen Franck-Condon-Faktoren q verglichen werden /20/. Der Zusammenhang ist durch $\sigma \sim \bar{\nu} q$ gegeben. Dabei ist allerdings nur ein Vergleich von Werten sinnvoll, die sich gemäß Abb. 6 auf annähernd gleiche Rotationszustände beziehen.

Ein Vergleich der Absorptionsquerschnitte von 1^+ (221.1 nm) mit 2^+ (244.4 nm) zeigt dabei insbesondere, daß ihr Verhältnis sehr gut dem der Franck-Condon-Faktoren entspricht. Demgegenüber zeigt ein Vergleich von 1^+ (221.6 nm) mit 1^- (217.6 nm) eine starke Abweichung, die allerdings auf die Überlagerung der von 0^+ ausgehenden Absorption zurückzuführen ist (Abb. 9). Dies erklärt auch den relativ großen Absorptionsquerschnitt bei 217.2 nm, wo der spektrale Abstand zu dieser Grundzu-

standsabsorptionsbande geringer ist und er somit auch stärker von ihr beeinflusst wird. Aufgrund der geringen Variation der jeweiligen Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ blieb deren Einfluß auf σ vernachlässigbar. Da für den Grundzustand keine Rotationsanalyse entsprechend Abb. 6 durchgeführt wurde, kann bezüglich des bei 198.1 nm gemessenen Wertes nur gesagt werden, daß er in dem durch die Franck-Condon-Faktoren gegebenen Rahmen liegt.

Ein direkter Vergleich mit dem in /16/ gemessenen Werten ist aufgrund des dort verwendeten größeren Spektralbereichs nicht möglich. Dennoch ist festzustellen, daß die dort angegebenen Absorptionsquerschnitte stets größer sind, und zwar bei 1^- (217.2 nm) um einen Faktor 1.5, bei 1^+ (221.0 nm) um einen Faktor 2 und bei 1^+ (221.6 nm) sogar um eine Größenordnung.

3.2. Berechnung der absoluten Besetzungsdichte

Aus den einzelnen Signalverläufen entsprechend Abb. 21 b) kann sowohl die Intensität I_0 vor Lasereinwirkung als auch die Intensität I , die sich gegen Ende des Beobachtungsbereichs ergibt, bestimmt werden. Da I zu einem Zeitpunkt gemessen wird, an dem die Besetzung am größten ist (Kap. VI 3.), kann nun mit Hilfe der in Tab. 3 angegebenen Absorptionsquerschnitte die bei den einzelnen Schwingungszuständen erreichte maximale Besetzungsdichte berechnet werden. Dabei wird wieder das Lambert-Beersche Gesetz zugrunde gelegt.

Die berechneten Besetzungsdichten sind allerdings mit einem Fehler bis zu 20 % behaftet, da sowohl der Absorptionsquerschnitt σ , als auch der Druck p und das Intensitätsverhältnis I_0/I nur auf jeweils 10 % genau bekannt sind. Dennoch ergeben sich aus den so bestimmten Besetzungsdichten aufschlußreiche Folgerungen bezüglich des zugrundeliegenden Besetzungsmechanismus.

Insbesondere beim 1^+ -Zustand ist es mit Hilfe der gemessenen Absorptionsquerschnitte möglich, bei 3 verschiedenen Wellenlängen und somit der Er-

fassung unterschiedlicher Rotationszustände die Besetzungsdichte dieses Schwingungszustandes zu bestimmen. Dabei ergibt sich innerhalb der genannten Fehlergrenzen ohne systematische Abweichung stets derselbe Wert. Dies bestätigt, daß ca. 350 ns nach Beginn der Laseranregung die Verteilung des Rotationszustände, wie nach Kap. VII 2. zu erwarten, einer Boltzmann-Verteilung entspricht.

Wird nun allerdings die Besetzungsdichte des 1^- -Zustandes bestimmt, so ergibt sich bei 217.2 nm stets eine kleinere als bei 217.6 nm, wobei das Verhältnis der beiden Werte etwa dem der entsprechenden Absorptionsquerschnitte entspricht. Außerdem ist die bei 1^- (217.6 nm) gemessene Besetzungsdichte stets um einen Faktor 2 bis 3 kleiner als die bei 1^+ ermittelte. Dies widerspricht der gemachten Aussage, daß die Rotationsrelaxation 1^+ und 1^- gleichermaßen umfaßt (Kap. VII 2.). Dieses Problem erklärt sich dadurch, daß bei der Bestimmung der Absorptionsquerschnitte für 1^- diese Werte infolge einer Überlagerung mit der von 0^+ ausgehenden Absorptionsbande verfälscht sind (Kap. VII 3.1.).

Durch entsprechende Messungen mit der R(6)- und R(8)-Linie wird bestätigt, daß die soeben erwähnten Widersprüche nicht doch auf unbekannte Effekte bei der Rotationsrelaxation zurückzuführen sind. Diese beiden Anregungslinien bevölkern nämlich ausschließlich den 1^- -Zustand (Tab. 2), aber dennoch wird bei 1^- eine scheinbar kleinere Besetzungsdichte festgestellt.

Es erweist sich somit als notwendig, die für 1^- bestimmten Besetzungsdichten nicht weiter zu berücksichtigen, sondern diese als identisch mit der 1^+ -Besetzung anzunehmen. Dies soll im folgenden durch die Bezeichnungsweise $1^+/1^-$ -Besetzungsdichte zum Ausdruck kommen.

Als erstes konnte der Einfluß der durch den Ar-Zusatz bewirkten Rotationsrelaxation und der damit verbundenen stärkeren Besetzung der angeregten Schwingungszustände quantitativ nachgewiesen werden.

Das Ergebnis einiger charakteristischer Messungen ist in Tab. 4 zusammengefaßt. Die $1^+/1^-$ -Besetzungsdichte entspricht dabei teilweise dem Mittel der bei verschiedenen Wellenlängen bestimmten Werte, was durch die Fehlerangabe zum Ausdruck kommt.

Tabelle 4: $1^+/1^-$ -Besetzung in Abhängigkeit vom Ar-Druck

Anregungs- linie	NH ₃ -Druck [mbar]	Ar-Druck [mbar]	$n(1^+/1^-) / n_{\text{ges}}$ [%]
P(32)	0.45	-	3.5 ± 20 %
P(32)	0.36	198	16.4 ± 20 %
P(34)	0.66	33	11.5 ± 20 %
P(34)	0.51	62	15.7 ± 20 %
P(34)	0.5	90	16.3 ± 15 %
R(8)	0.94	24	13.7 ± 15 %
R(8)	0.7	100	16.1 ± 20 %
R(14)	2.2	24	6.1 ± 15 %
R(14)	1.35	100	7.3 ± 20 %
P(26)	1.7	50	1.5 ± 15 %
P(26)	1.0	105	1.7 ± 20 %

Deutlich ist am Beispiel der P(32)-Linie zu erkennen, daß die Hinzufügung von Ar zu NH₃ zu einer Erhöhung der Besetzungsdichte um ca. einen Faktor 4.5 führt. Dieser Faktor stimmt sehr gut mit der in Kap. VII 2. durchgeführten Abschätzung überein, daß nämlich ein einzelner Übergang mit einem Absorptionskoeffizienten von $\alpha = 2 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ nach ca. 25 ns gesättigt sein wird und somit bei einer Laserimpulshalbwertsbreite von 100 ns und schneller Rotationsrelaxation entsprechend mehr Moleküle angeregt werden können.

Ebenso führt bei der P(34)-Linie eine Ar-Erhöhung von 33 auf 62 mbar

und bei der R(8)-Linie eine solche von 24 auf 100 mbar zu einer stärkeren Besetzung.

Aus den Messungen sowohl mit der P(34)- als auch mit der P(26)-Linie ergibt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit weiterhin, daß eine Ar-Druckerhöhung über 50 mbar hinaus nur noch unwesentlich zu einem weiteren Besetzungsanstieg führt. Somit ist ab diesem Druck die Rotationsrelaxation schnell genug, um die Absorptionsrate (Photonen/Moleküls) unvermindert auf ihrem Kleinsignalwert $I\sigma$ zu halten.

Vergleicht man die bei den einzelnen Laserlinien erreichten Besetzungsdichten n mit den in Tab. 2 angegebenen Gesamtabsorptionskoeffizienten α unter Berücksichtigung der jeweiligen Intensität I , so ergibt sich eine gute Übereinstimmung, d.h. n ist annähernd proportional zu $I\sigma$. Nur für die P(34)-Linie ist vergleichsweise eine um etwa einen Faktor 2 zu geringe Besetzung festzustellen. Dies kann allerdings darauf zurückgeführt werden, daß bei ihr, wie aus Abb. 4 zu ersehen, zwei Drittel des relativ großen Gesamtabsorptionskoeffizienten sich aus den Absorptionskoeffizienten nur zweier Übergänge zusammensetzen. Somit kann bei diesen Übergängen infolge der relativ hohen Intensität der P(34)-Linie noch Sättigung auftreten. Ein derartiger Effekt ist selbstverständlich auch bei den anderen Anregungslinien möglich, ist dort aber nur von untergeordneter Bedeutung, wie durch die oben erwähnte Proportionalität bestätigt wird.

Durch Vergleich der Besetzungsdichten der Zustände 1^+ und 2^+ können nun weitere wichtige Informationen über den Prozeß gewonnen werden, der zur Besetzung von 2^+ führt.

Es wurde dazu das Verhältnis der Besetzungsdichten von $1^+/1^-$ und 2^+ gebildet. Es erwies sich dabei im Rahmen der Meßgenauigkeit als unabhängig vom jeweiligen Ar-Druck. In Tab. 5 sind somit für die einzelnen CO_2 -Laserlinien gemittelte Werte aufgeführt. Dennoch bleibt der Fehler sehr groß, da, wie oben erwähnt, die Genauigkeit der einzelnen Besetzungsdichten nur 20% beträgt.

Tabelle 5: Verhältnis der Besetzungsdichten von $1^+/1^-$ und 2^+

Laserlinie	$n(1^+)/n(2^+)$	T [K]
R(8)	15.9 $\pm$ 20 %	346
R(14)	23.4 "	304
P(14)	2.12 "	(1273)
P(26)	4.2 "	(667)
P(32)	14.6 "	357
P(34)	13.1 "	372

In Tab. 5 ist eine Temperatur T aufgeführt, die unter der Voraussetzung berechnet wurde, daß die Besetzungsverteilung innerhalb der Zustände $1^+/1^-$ und 2^+ einer Boltzmann-Verteilung entspricht:

$$T = \frac{\Delta E}{k} \ln(n_1/n_2)^{-1}$$

$$\Delta E = E(2^+,0,0) - E(1^+,0,0) = 665 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{gem. Tab. 1})$$

k ist dabei die Boltzmannkonstante und n_1 bzw. n_2 entsprechen den gemessenen Besetzungsdichten.

Die bei P(14) bzw. P(26) erhaltenen Werte fallen stark aus dem allgemeinen Rahmen in Tab. 5. Gemäß Kap. III 2.b und Tab. 2 sind das aber gerade die Anregungslinien, bei denen eine starke optische Anregung des 2^- -Zustandes zu erwarten ist. In Kap. VII 4. wird speziell auf diese Anregungslinien eingegangen und die hier beobachtete, stark überthermische Besetzung durch einen schnell erfolgenden optischen Übergang von 2^- auf 2^+ erklärt.

Ansonsten ergibt sich insbesondere bei der R(14)-Linie aus dem Besetzungsverhältnis eine Temperatur, die der Zimmertemperatur entspricht. Das legt nahe, daß es zwischen den Zuständen $1^+/1^-$ und 2^+ einen Prozeß geben muß, der eine derartige Thermalisierung verursacht.

Nur über einen derartigen Prozeß kann überhaupt die Höhe der gemessenen Besetzungsdichten von 2^+ verstanden werden, die im Mittel 7% der Besetzungsdichte von $1^+/1^-$ beträgt. Wird von einem optischen Besetzungsmechanismus ausgegangen, so ist ein derartig hoher Prozentsatz unter Berücksichtigung der in Tab. 2 angegebenen Absorptionskoeffizienten für die Übergänge $1^- \longrightarrow 2^+$ und $1^+ \longrightarrow 2^-$ nicht zu verstehen. Diese sind um mehrere Größenordnungen kleiner als die für $0^- \longrightarrow 1^+$ bzw. $0^+ \longrightarrow 1^-$ und dennoch ist gemäß Tab. 4 die Besetzungsdichte von $1^+/1^-$ bezogen auf den Ausgangszustand $0^+/0^-$ nicht wesentlich größer.

Ein weiteres aus Tab. 2 zu entnehmendes Argument unterstützt die Aussage, daß die Besetzung von 2^+ nicht ausschließlich durch optische Prozesse erfolgen kann. Da nämlich wegen der Kleinheit der Absorptionskoeffizienten für $1^- \longrightarrow 2^+$ dieser Prozeß völlig vernachlässigbar ist, müßte sich der immerhin um einen Faktor 20 unterscheidende Absorptionskoeffizient für $1^+ \longrightarrow 2^-$ bei R(8) bzw. P(32)/P(34) bemerkbar machen. Wie aber aus Tab. 5 zu ersehen, ist dies nicht der Fall.

Die vergleichsweise zur R(14)-Linie relativ hohe 2^+ -Besetzungsdichte insbesondere bei P(32)/P(34), was auch durch die Temperaturangabe zum Ausdruck kommt, kann ebenfalls im Rahmen eines $1^+/1^-$ und 2^+ umfassenden Thermalisierungsprozesses verstanden werden. Mit diesen Linien werden gemäß Abb. 4 u.a. Rotationsniveaus, nämlich (8,6) bzw. (9,6), mit hohen Absorptionskoeffizienten angeregt, deren energetische Lage schon über dem $(2^+, 0, 0)$ -Niveau liegt. Da aber die Besetzungsdichte zu einem Zeitpunkt bestimmt wird, an dem noch Anregung durch den Laserimpulsausläufer stattfindet (Kap. VII 1.), hat dies zunächst eine überthermische Besetzung dieser Rotationsniveaus trotz gleichzeitiger Rotationsrelaxation zur Folge. Durch den bisher nicht näher erläuterten Thermalisie-

rungsprozeß kann sich nun diese Überbesetzung, da energetisch möglich, auf 2^+ übertragen. Bei R(14) ist dies nicht möglich, da der angeregte Zustand energetisch noch unterhalb des Maximums der Boltzmann-Verteilung liegt.

Es ist somit deutlich geworden, daß es viele Hinweise auf einen $1^+/1^-$ und 2^+ umfassenden Thermalisierungsprozeß gibt und in Kap. VII 5. wird dieser auch näher erläutert werden.

Mit dem in Tab. 3 angegebenen UV-Absorptionsquerschnitt für den vom Schwingungsgrundzustand 0^+ ausgehenden Übergang ist es möglich, die prozentuale Entleerung dieses Zustandes mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes (Kap. VI 1.) gemäß Abb. 26 zu bestimmen.

Dabei ergibt sich eine prozentuale Entleerung des Schwingungsgrundzustandes um 16.8%, während im entsprechenden Versuch im $1^+/1^-$ -Zustand eine Besetzungszunahme um 18.6% und im 2^+ -Zustand eine solche von 1.17% nachgewiesen wurde. Obwohl diese Angaben mit einem Fehler von

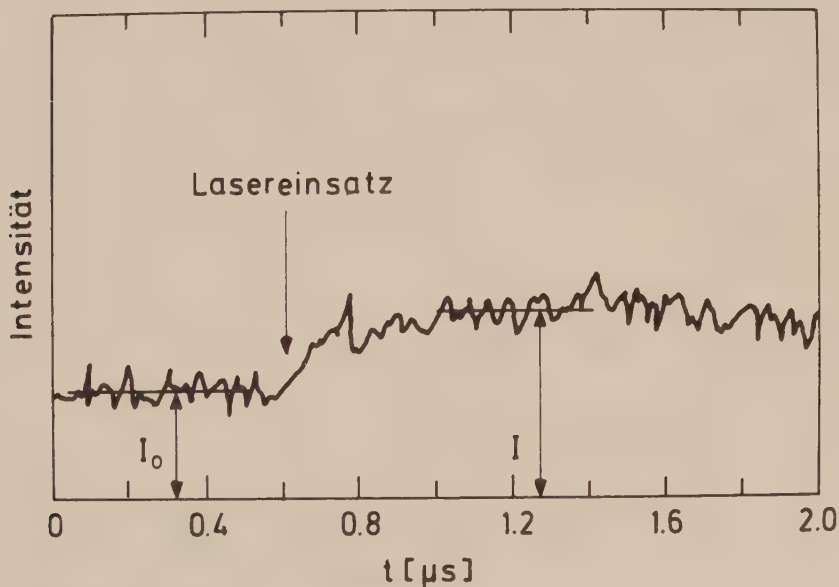


Abb. 26 Intensitätsverhalten bei Beobachtung des Schwingungsgrundzustandes 0^+ (198.1 nm) bei Anregung mit der R(8)-Linie

ca. 20 % behaftet sind, ist somit deutlich gezeigt, daß praktisch alle Moleküle, die aus dem Schwingungsgrundzustand durch IR-Absorption entfernt wurden, sich entweder in $1^+/1^-$ oder in 2^+ befinden.

Da alle von $0^+/0^-$ ausgehenden UV-Absorptionsbanden gemäß Abb. 9 mit den von $1^+/1^-$ ausgehenden überlagern, wird dadurch eine etwas geringere Entleerung von $0^+/0^-$ vorgetäuscht.

4. Nachweis eines superstrahlenden Überganges von 2^- auf 2^+

Aus Kap. III 2.b und Tab. 2 ergibt sich für die beiden Anregungslinien P(14) und P(26) ein vergleichsweise großer Absorptionsquerschnitt für den Übergang $1^+ \rightarrow 2^-$, der bei P(14) sogar größer ist als der vom Schwingungsgrundzustand ausgehende.

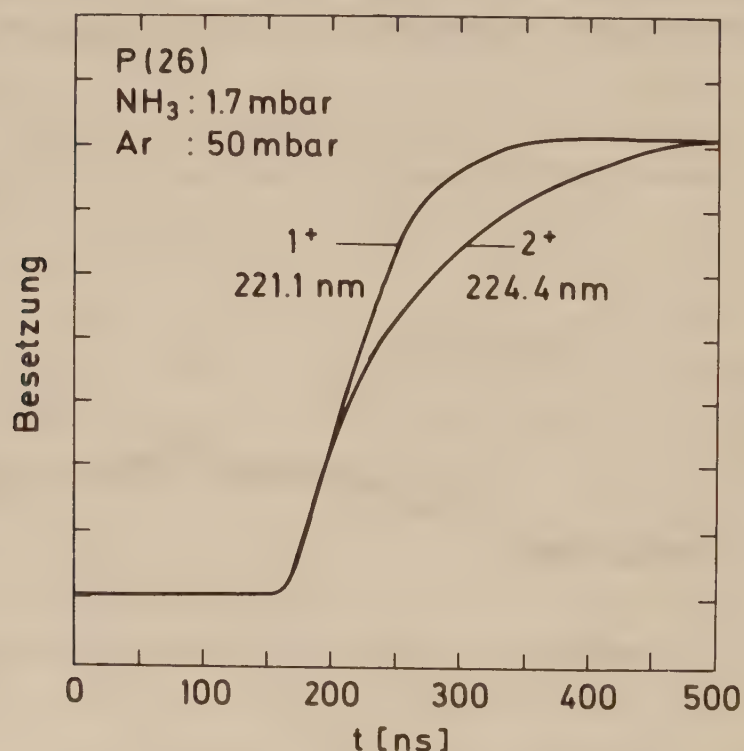


Abb. 27 Besetzungsverhalten des 1^+ - und 2^+ -Zustandes bei Anregung mit der P(26)-Linie

Ebenfalls auffallend bei diesen Anregungslinien ist der in Tab. 5 aufgeführte sehr hohe prozentuale Anteil der 2^+ -Besetzung im Vergleich zu der von $1^+/1^-$.

Bei der Beobachtung des zeitlichen Besetzungsverhaltens von $1^+/1^-$ und 2^+ - der 2^- -Zustand kann gemäß Kap. III 3. nicht beobachtet werden - ergab sich bei beiden Anregungslinien eine annähernde Gleichzeitigkeit der Besetzung dieser Zustände. Die entsprechenden Messungen sind in Abb. 27, 28 dargestellt.

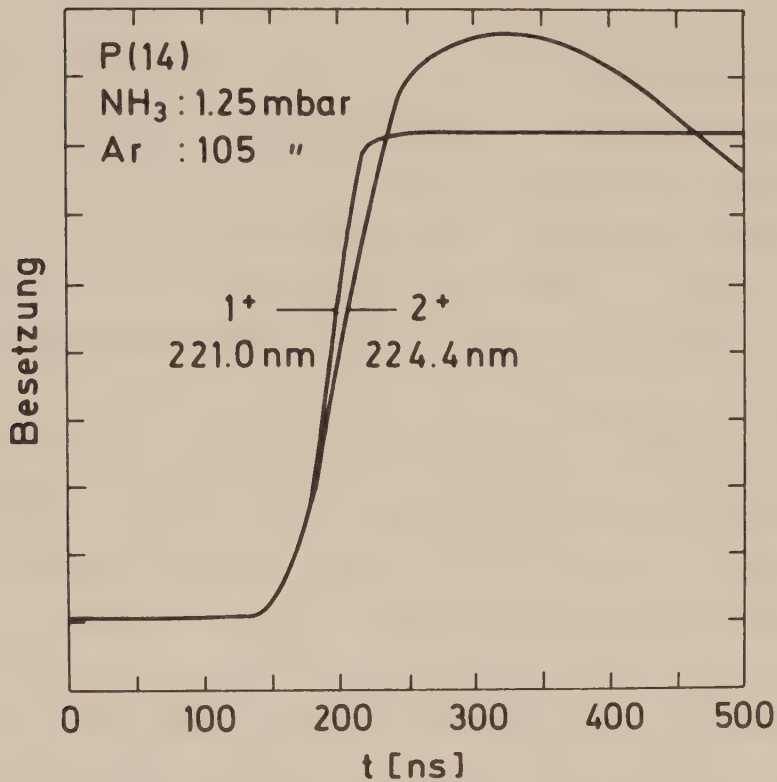


Abb. 28 Besetzungsverhalten des 1^+ und 2^+ -Zustandes bei Anregung mit der P(14)-Linie

Das in Abb. 27, 28 dokumentierte Zeitverhalten ist völlig anders als bei allen anderen Anregungslinien, deren charakteristisches Zeitverhalten in Abb. 22 dargestellt ist. Es ist folglich auch von unterschiedlichen Besetzungsmechanismen auszugehen.

Da eine direkte Strahlungsbesetzung von 2^+ praktisch auszuschließen ist (s. Tab. 2), aber die Gleichzeitigkeit der Besetzung von 1^+ und 2^+ auf einen optischen Prozeß hinweist, liegt die einzig mögliche Erklärung darin, daß es einen optischen Übergang von 2^- auf 2^+ geben muß. Da der 2^- -Zustand bei diesen Anregungslinien seinerseits sehr stark besetzt wird, ist somit auch die vergleichsweise zur $1^+/1^-$ -Besetzung relativ starke 2^+ -Besetzung (s. Tab. 5) zu verstehen.

Begründet wird diese Aussage durch das große Übergangsmatrixelement für einen $2^- \longrightarrow 2^+$ -Übergang, welches 0.83 Debye beträgt /43/. Ein Molekül im 2^- -Zustand wird folglich nahezu unverzüglich über Strahlungsemission einen Übergang auf 2^+ durchführen /58/, was auch als superstrahlender Übergang bezeichnet werden kann. Ein solcher Übergang wurde tatsächlich beobachtet /58/, als der 2^- -Zustand mit Hilfe zweier CO_2 -Laserlinien gepumpt wurde; er führte zur Besetzung des oberen Laserniveaus eines 16 μm -Lasers.

Insbesondere bei der P(14)-Linie, deren Absorptionskoeffizient für einen $1^+ \longrightarrow 2^-$ -Übergang besonders groß ist, führt dies zu einer besonders starken überthermischen Besetzung von 2^+ (s. Tab. 5). Noch während der Anregung durch das Ende des Laserimpulses ist die Rückrelaxation so stark, daß dies durch eine deutliche Besetzungsabnahme in Abb. 28 zum Ausdruck kommt.

Eine gegenüber der $1^+/1^-$ -Besetzung eventuell geringfügig später einsetzende 2^+ -Besetzung beruht ausschließlich auf der Rotationsrelaxation von $1^+/1^-$, da erst durch sie die Besetzung eines geeigneten Ausgangsniveaus für einen weiteren resonanten Übergang auf 2^- erreicht werden kann. Ein direkter 2-Photonenprozeß über ein bestimmtes Rotationsniveau in $1^+/1^-$ als Zwischenniveau kann nach den spektroskopischen Berechnungen in Kap. III 1. ausgeschlossen werden.

5. R-V-Relaxation

In Kap. VII 3.2. sind ausführlich Meßergebnisse diskutiert, die deutliche Hinweise darauf geben, daß es einen $1^+/1^-$ und 2^+ umfassenden Thermalisierungsprozeß geben muß.

Im folgenden wird nun zunächst dargelegt, welcher physikalische Prozeß die Ursache dieser Thermalisierung sein kann, und anschließend wird über Experimente berichtet, die die Annahme einer R-V-Relaxation zusätzlich unterstützen.

Sieht man von der in Kap. VII 4. dargestellten und bei der P(14) und P(26) auch gegebenen Möglichkeit der Strahlungsbesetzung von 2^+ ab, so ist bei allen anderen Anregungslinien die 2^+ -Besetzung im wesentlichen nur noch über Stoßprozesse möglich. Zwei Stoßmodelle, die zur Besetzung von 2^+ führen können, werden in den beiden nachstehenden Kapiteln diskutiert.

5.1. V-V-Austauschprozeß

Für den hier zu diskutierenden Fall würde ein V-V-Austauschprozeß bedeuten, daß beim Stoß zweier NH_3 -Moleküle, die sich nach Laseranregung beide im $1^+/1^-$ -Zustand befinden, die Schwingungsenergie des einen Moleküls auf das andere übergeht:



Die durch die Anharmonizität der NH_3 -Potentialfunktion (s. Abb. 1) bedingte Energiedifferenz ΔE bei einem derartigen Stoß geht in Rotation und Translation über.

Um die Wahrscheinlichkeit eines derartigen Prozesses abschätzen zu kön-

nen, kann die mittlere Stoßzeit t_{St} berechnet werden gemäß:

$$t_{St} = \frac{\bar{\lambda}}{\bar{v}} = \frac{1}{4nd^2} \sqrt{\frac{m}{\pi kT}}$$

Hierbei ist $\bar{\lambda}$ die mittlere freie Weglänge, $\bar{v}$ die mittlere Geschwindigkeit bei der Temperatur T , n die Anzahl der Teilchen pro cm^3 , m die Masse von NH_3 und d der Stoßdurchmesser der nach /59/ 0.317 nm beträgt.

Wie aus Tab. 4 zu entnehmen, war mit Ausnahme der R(14)-Linie der NH_3 -Druck stets kleiner als 1 mbar, im Mittel 0.6 mbar. Dabei wurde eine durchschnittliche Besetzungsdichte von $1^+/1^-$ von 15% erreicht.

Bei der R(14)-Linie war es aufgrund des vergleichsweise kleinen Absorptionsquerschnittes (s. Tab. 2) notwendig, um eine gut meßbare UV-Absorption zu erreichen, bei höherem NH_3 -Druck zu arbeiten. Bei 1.35 mbar NH_3 ergab sich dabei eine $1^+/1^-$ -Besetzungsdichte von 7.3%, was bedeutet, daß die Anzahl der Teilchen pro cm^3 , die sich im $1^+/1^-$ -Zustand befinden, dem der anderen Linien entspricht.

Um also eine mittlere Stoßzeit für 2 NH_3 -Moleküle im $1^+/1^-$ anzugeben, kann von einem Druck von 0.6 mbar und einer 15%igen $1^+/1^-$ -Besetzung ausgegangen werden. Das ergibt

$$t_{ST} = 1.5 \mu\text{s}$$

Da der zeitliche Beobachtungsbereich nach Beginn der Laseremission aber nur 400 ns beträgt und während dieser Zeit 2^+ -Besetzungsdichten von der in Tab. 5 angegebenen Höhe nachgewiesen wurden, erscheint nach dieser Abschätzung ein V-V-Austauschprozeß von untergeordneter Bedeutung zu sein (s. Kap. VII 5.3.).

Diese Aussage wird weiterhin experimentell dadurch bestätigt, daß sich das zeitliche Besetzungsverhalten von 2^+ als unabhängig von der Anzahl

der Moleküle pro cm^3 erweist, die sich im $1^+/1^-$ -Zustand befinden (s. Tab. 4), wohingegen eine Abhängigkeit vom Ar-Druck nachgewiesen wurde (s. Abb. 29).

Im Zusammenhang mit V-V-Austauschstößen ist noch zu erwähnen, daß eine 3^+ und 3^- -Besetzung nur unter Druckbedingungen nachweisbar war, die um ca. einen Faktor 5 - 10 über den oben angegebenen liegen. Dieses Meßergebnis kann somit auf V-V-Austauschstöße zurückgeführt werden, zumal aufgrund des Energieabstandes eine von 2^+ oder 2^- ausgehende weitere optische Anregung durch CO_2 -Laserstrahlung ausgeschlossen werden muß (s. Abb. 1).

5.2. Möglichkeit einer R-V-Relaxation

Bei einem R-V-Relaxationsprozeß wird beim Stoß Rotationsenergie in Schwingungsenergie umgewandelt, wobei der umgekehrte Vorgang ebenfalls möglich ist. Ein derartiger, mit einem Drehimpulsübertrag verbundener Prozeß ist nur dann möglich, wenn das Potential der beiden stoßenden Teilchen nicht kugelsymmetrisch ist. In einem derartigen Fall ist es den beiden Partnern möglich, ein Drehmoment aufeinander auszuüben und somit auch Drehimpuls zu übertragen. Bei einem pyramidalen Molekül wie NH_3 kann man diese Voraussetzung als gegeben betrachten.

Ein derartiger Mechanismus, auf den hier vorliegenden Fall von NH_3 -Ar-Stößen angewandt, kann formal folgendermaßen beschrieben werden:



Selbstverständlich ist ein derartiger Prozeß auch beim Stoß zweier NH_3 -Moleküle möglich, im vorliegenden Fall aufgrund der Druckverhältnisse aber von untergeordneter Bedeutung.

Aus energetischen Gründen wird ein derartiger Prozeß erst ab einer bestimmten J-Quantenzahl wesentlich sein, nämlich dann, wenn der entsprechende Rotationszustand so hoch liegt, daß sein Energieabstand zum $(2^+, 0, 0)$ -Zustand kleiner als kT ist. Für NH_3 ergibt sich nach Kap. III 2.a, daß dies für Rotationszustände ab $J = 7$ der Fall ist und daß $J = 8$ energetisch etwa dem $(2^+, 0, 0)$ -Niveau entspricht.

Eine Abschätzung, ob bei einem NH_3 -Ar-Stoß ein Drehimpuls $L = \sqrt{J(J+1)} \hbar$ mit $J = 8$ übertragen werden kann, ist nachstehend durchgeführt. Unter Zugrundelegung eines klassischen Stoßmodells ergibt sich bei einem Stoßparameter $b_{\text{max}} = 0.286 \text{ nm}$ /59/, der Masse von Ar $m_{\text{Ar}} = 6.74 \times 10^{-23} \text{ g}$ und der mittleren Geschwindigkeit $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m} = 3.96 \times 10^4 \text{ cm/s}$ ergibt sich $m\bar{v}b_{\text{max}} = 7.6 \times 10^{-26} \text{ erg s}$, demgegenüber ist $L = 8.9 \times 10^{-27} \text{ erg s}$. Somit ist ein derartiger Drehimpulsübertrag schon bei Stoßparametern möglich, die etwa 1/10 des gaskinetischen Stoßquerschnitts betragen.

5.3. Experimentelle Überprüfung des R-V-Relaxationsmodells

Abgesehen von den in Kap. VII 3.2. diskutierten Meßergebnissen, die durch einen R-V-Relaxationsprozeß erklärt werden können, sei auch an die in Abb. 25 dargestellte Messung des 2^+ -Besetzungsverhaltens bei Erfassung unterschiedlicher Rotationszustände erinnert.

In diesem Zusammenhang wurde schon in Kap. VII 2. darauf hingewiesen, daß die aus Abb. 25 zu entnehmende Zeit T_{RR} derjenigen entspricht, die auch im 1^+ -Zustand bei Anregung mit der R(8)-Linie gemessen wurde (s. Abb. 24). Dabei wurde jeweils das Zeitverhalten entsprechender Rotationszustände gemessen. Das Bemerkenswerte daran ist, daß mit der R(8)-Linie insbesondere energetisch tiefliegende Rotationszustände von 1^- mit $J = 1, 2, 3$ angeregt werden (s. Abb. 2).

Bei Annahme einer R-V-Relaxation wird die Besetzung von 2^+ wohl eben-

falls bevorzugt durch Übergänge zu niederen Rotationszuständen erfolgen, wobei dann innerhalb von 2^+ höher liegende Rotationszustände über Rotationsrelaxation besetzt werden. Somit würden die Verhältnisse bezüglich der Rotationsrelaxation einander entsprechen. Die Begründung, daß über eine R-V-Relaxation bevorzugt niedere Rotationszustände von 2^+ besetzt werden, beruht auf mehreren Punkten:

- a) Dieser Prozeß ist aus energetischen Gründen erst bei $1^+/1^-$ -Rotationszuständen mit $J = 7,8$ möglich (Kap. VII 5.2.).
- b) Die Rotationsrelaxation zu noch höheren Rotationszuständen innerhalb von $1^+/1^-$ ist relativ langsam, da der energetische Abstand für einen $\Delta J = 1$ -Übergang schon etwa kT entspricht.
- c) Der bei 224.8 nm beobachtete $J = 7$ -Zustand von 2^+ (s. Abb. 6 und 25) entspricht energetisch immerhin schon dem $J = 11$ -Zustand von 1^+ , so daß zu dessen Besetzung noch mehrere $\Delta J = 1$ -Übergänge notwendig wären.
- d) Das Verhältnis der Besetzungsdichten von 2^+ zu $1^+/1^-$ nach Tab. 5 entspricht bei Zimmertemperatur etwa dem Boltzmann-Faktor, wenn zur Bestimmung von ΔE das $(2^+, 0,0)$ -Niveau verwendet wird, was eine starke Besetzung über wesentlich höherliegende Niveaus unwahrscheinlich erscheinen läßt.

Somit kann das in Abb. 25 dargestellte zeitliche Besetzungsverhalten verschiedener Rotationszustände von 2^+ ebenfalls durch einen R-V-Relaxationsprozeß erklärt werden.

Die Überprüfung der Ar-Druckabhängigkeit der 2^+ -Besetzung gibt einen weiteren eindeutigen Hinweis auf die R-V-Relaxation. Dazu wurde entsprechend Abb. 22 die Zeit T_{RV} gemessen. T_{RV} entspricht danach der Zeitdifferenz zwischen der Besetzung von $(1^+, 8, K)$ und der von $(2^+, 1, K)$ (s. Abb. 6), wobei die Messung jeweils zu Zeitpunkten erfolgte, an denen

die Besetzung 50 % ihres Endwertes erreichte. Bei diesen Messungen wurde das Besetzungsverhalten deshalb zwischen den angegebenen Rotationszuständen gemessen, da nach den soeben gemachten Ausführungen ein R-V-Relaxationsprozeß zwischen diesen Zuständen am wahrscheinlichsten ist. Somit ist eine Verfälschung der Messung durch Einflüsse infolge von Rotationsrelaxation weitgehend zu vernachlässigen (s. Kap. VII 2.).

Diese Messungen wurden mit verschiedenen CO_2 -Laserlinien durchgeführt, und zwar mit der P(32)-, P(34)-, R(8)-, R(14)-Linie, wobei sich T_{RV} im Rahmen der Meßgenauigkeit als unabhängig von der jeweiligen Anregungslinie erwies. Dies ist auch bei Zugrundelegung eines R-V-Relaxationsprozesses zu erwarten, da die Besetzung der geeigneten Ausgangs-Rotationsniveaus in $1^+/1^-$ stets über Rotationsrelaxation erfolgt. Die dafür benötigte Zeit T_{RR} , die allerdings bei den einzelnen Anregungslinien verschieden sein kann (s. Kap. VII 2.), ist aber in den gemessenen Zeiten T_{RV} nicht enthalten (s. Abb. 22).

Bei diesen Messungen war es insbesondere bei geringem Ar-Druck notwendig, den zeitlichen Darstellungsbereich von 500 ns auf 1 μs zu erhöhen, da die dabei langsamer erfolgende 2^+ -Besetzung während einer Beobachtungszeit von 500 ns nicht ihren Endwert erreichte.

Das Meßergebnis ist in Abb. 29 dargestellt. Es ist dabei $1/T_{RV}$ gegen den Gesamtdruck entsprechend Abb. 23 aufgetragen, wobei allerdings aufgrund der Druckverhältnisse der Einfluß des NH_3 -Anteils unbedeutend ist. Im Anhang ist mit Hilfe eines Ratengleichungsmodells außerdem gezeigt, daß $1/T_{RV}$ nicht linear, sondern quadratisch vom Druck abhängt. Der besseren Darstellung wegen erfolgte deshalb die Auftragung von $1/T_{RV}$ gegen $p^{1/2}$.

Die Größe der Fehlerbalken beruht im wesentlichen darauf, daß die 2^+ -Besetzungskurven flacher als die von $1^+/1^-$ verlaufen und somit die Unterstruktur des UV-Lichts (s. Abb. 21a) deutlicher hervortritt,

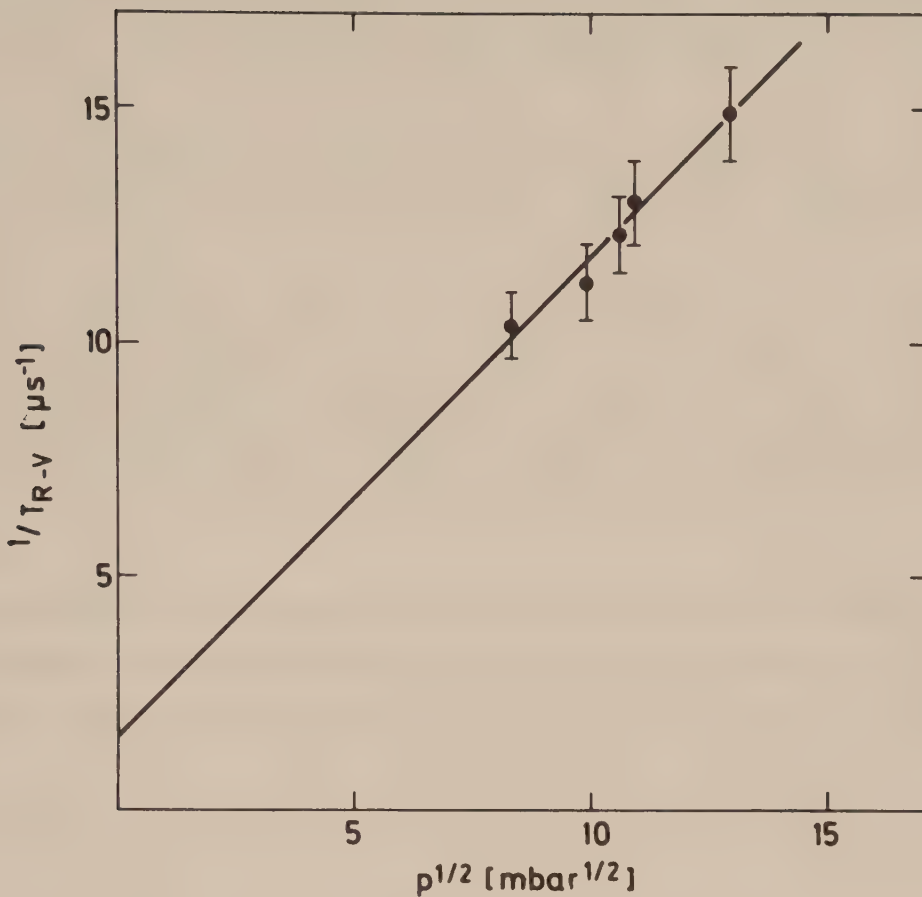


Abb. 29 Druckabhängigkeit der R-V-Relaxationszeit T_{RV} .
Die eingezeichnete Gerade bestätigt das im
Anhang beschriebene Modell

was die Glättung der Kurve erschwert (s. Abb. 21c). Außerdem ist in den Fällen mit einem Beobachtungsbereich von $1 \mu\text{s}$ die Ablesegenauigkeit geringer.

An die Meßwerte wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate

eine Gerade angepaßt, aus deren Steigung die R-V-Relaxationskonstante ermittelt werden kann. Es ergibt sich für den typischen Fall von 100 mbar Ar-Zusatz eine Relaxationszeit T_{RV} von 100 ns, was folgender R-V-Relaxationskonstante gemäß $k = (pT)^{-1}$ entspricht:

$$k_{RV} = 3.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Sowohl aufgrund der durch die Fehlerbalken in Abb. 29 dokumentierten Unsicherheit bezüglich der Steigung der eingezeichneten Geraden als auch infolge der nur für einen typischen Fall geltenden Bestimmung kann die Ungenauigkeit des angegebenen Wertes einen Faktor Zwei betragen.

Es ist weiterhin auffallend, daß die Gerade nicht durch den Ursprung verläuft, was bedeutet, daß auch ohne NH_3 -Ar-Stöße eine 2^+ -Besetzung erfolgen kann. Eine derartige Möglichkeit ist auch durch den in Kap. VII 5.1. beschriebenen V-V-Austauschprozeß möglich. Da sich die $1^+/1^-$ -Besetzungsdichten bei den einzelnen Meßpunkten nur wenig voneinander unterscheiden, ist jeder Wert $1/T_{RV}$ infolge dieses Prozesses um einen nahezu konstanten Anteil, nämlich dem Achsenabschnitt, zu groß.

Aus dessen Höhe kann nun der Einfluß des V-V-Austauschprozesses auf die infolge der R-V-Relaxation ansonsten Ar-druckabhängige 2^+ -Besetzung abgeschätzt werden. Dabei ergibt sich, daß bei 100 mbar Ar und einer 15%igen $1^+/1^-$ -Besetzung bei etwa 0.6 mbar NH_3 die 2^+ -Besetzung zu etwa 15% auf dem V-V-Austauschprozeß beruht. Eine unter diesen Bedingungen in Kap. VII 5.1. durchgeführte Abschätzung ergibt für die mittlere Stoßzeit 1.5 μs . Da die Besetzung aber schon ca. 350 ns nach Beginn der Laseranregung bestimmt wird (s. Kap. VI 3.), müßten sich somit 10% in 2^+ befinden, was eine recht gute Übereinstimmung mit obigem Prozentsatz bedeutet.

Zur Überprüfung dieser Aussage wurde die $1^+/1^-$ -Besetzungsdichte durch Änderung des NH_3 -Anteils um etwa einen Faktor 2 geändert und somit auch entsprechend der Einfluß der V-V-Austauschstöße. Die Änderung von T_{RV} entsprach dabei, wie erwartet, dem Achsenabschnitt.

Eine weitere Möglichkeit einer stoßfreien 2^+ -Besetzung ist auch durch den in Kap. VII 4. beschriebenen Mechanismus eines superstrahlenden Überganges von 2^- auf 2^+ gegeben, wobei der 2^- -Zustand seinerseits durch CO_2 -Laserstrahlung über 1^+ angeregt werden kann.

Im Gegensatz zu den in Kap. VII 4. beschriebenen Fällen, ist dieser Besetzungsmechanismus bei den hier verwendeten Anregungslinien allerdings von untergeordneter Bedeutung, was durch die entsprechenden IR-Absorptionsquerschnitte (s. Tab. 2) zum Ausdruck kommt.

Die Annahme eines R-V-Relaxationsprozesses erscheint aufgrund der geschilderten Messungen als ausreichend gesichert. Die Gründe seien nochmals kurz zusammengefaßt:

- a) Das Verhältnis der Besetzungsdichten von $1^+/1^-$ und 2^+ (s. Tab. 5),
- b) Rotationsrelaxationszeiten innerhalb von 2^+ ,
- c) Druckabhängigkeit des 2^+ -Besetzungsverhaltens (s. Abb. 29).

6. (V-R,T)-Relaxation

Die (V-R,T)-Relaxationsrate stellt ein Maß dafür dar, wie schnell ein schwingungsangeregtes Molekül unter Stoßbedingungen diese Energie auf die Rotations- und Translationsfreiheitsgrade überträgt, wobei sich die Energieverteilung über alle möglichen Freiheitsgrade wieder einer Boltzmann-Verteilung nähert.

Da die in der Literatur angegebenen Relaxationswerte der v_2 -Normalschwingung um fast eine Größenordnung differieren /59, 60, 61/, bietet sich die hier verwendete Meßanordnung zur Überprüfung dieser Daten an.

Die Kenntnis dieser Relaxationsrate ist auch für den hier behandelten Anregungsprozeß von Interesse, da sie eine Abschätzung erlaubt, inwieweit die (V-R,T)-Relaxation Einfluß auf das beobachtete Zeitverhalten der einzelnen Zustände haben kann.

Die CO_2 -laserinduzierten Transmissionsänderungen wurden bis zu $10\ \mu\text{s}$ verfolgt. Dieser Zeitbereich erlaubt nun nicht nur die Besetzung eines bestimmten Zustandes, sondern auch seine Entleerung infolge (V-R,T)-Relaxation über die entsprechende Änderung der UV-Intensität zu beobachten.

In Abb. 30 ist als Beispiel eine derartige Aufnahme dargestellt. Da die Annäherung an das thermische Gleichgewicht fast exponentiell verläuft, wurden an die Meßkurven nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate e-Funktionen angepaßt. Die durchgezogene Kurve in der Abbildung entspricht einer solchen. Dabei ergibt sich auch die mittlere Relaxationszeit.

Die Auswertung dieser Meßkurven wird aus zwei Gründen erschwert. Das Ende des Laserimpulses, ab dem eine ungestörte Relaxation stattfinden kann, ist nicht genau definiert. Außerdem macht sich bei Beobachtungszeiträumen von 5 bis $10\ \mu\text{s}$ der sinusförmige Verlauf der UV-Intensität bemerkbar (s. Abb. 15). Somit ist die Festlegung einer Bezugsintensität I_0 , auf die sich der durch Besetzungsänderungen verursachte und beobachtete Intensitätsverlauf bezieht, nicht genau möglich. Der Fehler, der sich aus der exponentiellen Anpassung ergebenden mittleren Relaxationszeit liegt somit bei etwa 20%.

Die aus der Anpassung erhaltenen Werte wurden mit den /59/ entnommenen Daten verglichen. Diese wurden mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz

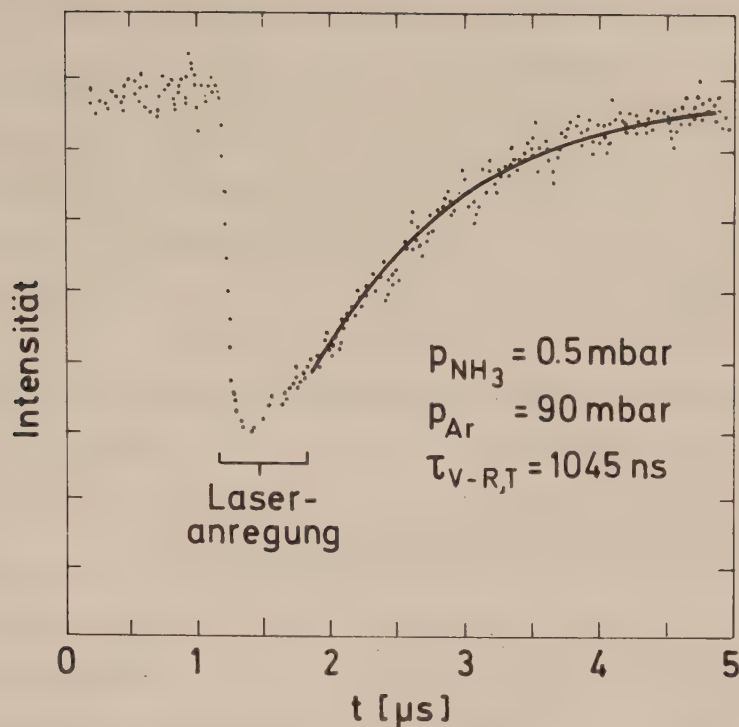


Abb. 30 Beobachtung der (V-R,T)-Relaxation. Die mit den Daten aus /59/ berechnete mittlere Relaxationszeit ergibt 950 ns.

gewonnen und sind nachstehend aufgeführt:

$$k_{\text{NH}_3} = k(\text{NH}_3 - \text{NH}_3) = 3.75 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1} \pm 10\%$$

$$k_{\text{Ar}} = k(\text{NH}_3 - \text{Ar}) = 1.8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1} \pm 10\%$$

Für NH_3 -Ar-Gasmischungen ist die Relaxationszeit τ gegeben durch /59/:

$$(p_{\text{tot}} \tau)^{-1} = (k_{\text{NH}_3} - k_{\text{Ar}}) \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{tot}}} + k_{\text{Ar}}$$

wobei p_{tot} der Gesamtdruck und p_{NH_3} der NH_3 -Druck ist. Mit Hilfe dieser Beziehung und den oben angegebenen Ratenkonstanten kann für das jeweilige

Mischungsverhältnis eine Relaxationszeit berechnet werden. Ein Vergleich mit den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Werten ergibt dabei ohne erkennbare systematische Abweichungen eine Übereinstimmung innerhalb von 25%, was unter Berücksichtigung der in der Literatur angegebenen stark differierenden Relaxationsdaten eine gute Bestätigung obiger Werte bedeutet. Bei Relaxationsmessungen ohne Ar-Zusatz ergab sich eine ähnlich gute Übereinstimmung.

Da sich die so bestätigten Relaxationsraten um etwa eine Größenordnung von der R-V-Relaxationsrate (s. Kap. VII 5.3.) unterscheiden, ist der Einfluß der (V-R,T)-Relaxation auf das Zeitverhalten während der Besetzung im Rahmen der Meßgenauigkeit ohne Bedeutung.

Die zunächst im Schwingungsfreiheitsgrad deponierte Energie wird durch (V-R,T)-Relaxation grundsätzlich zu einer Temperaturerhöhung führen. Diese ist allerdings im vorliegenden Fall aufgrund des großen Ar-Überschusses, der ein Wärmebad darstellt, zu vernachlässigen. Eine unter Benutzung der absoluten Besetzungsdichte (s. Kap. VII 3.2.) durchgeführte Abschätzung ergibt eine Temperaturerhöhung in der Größenordnung von einem Grad.

Es soll nun noch die Intensität I abgeschätzt werden, bei der ein Gleichgewicht zwischen (V-R,T)-Relaxation und Anregung herrscht, was durch folgende Gleichung beschrieben wird:

$$0 = \frac{dn_1}{dt} = I\sigma(n_0 - n_1) - kn_1(n_0 + n_1)$$

n_0 bzw. n_1 ist die Anzahl der Teilchen pro cm^3 in $v_2 = 0$ bzw. $v_2 = 1$, σ der Absorptionsquerschnitt und $k = 3.7 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ die Relaxationskonstante für eine typische Gasmischung von 0.5 mbar NH_3 und 100 mbar Ar. Da die relative Besetzung von $v_2 = 1$ etwa 15% beträgt (s. Kap. VII 3.2.), und ein typischer Absorptionsquerschnitt $\sigma = 1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ ist, ergibt sich: $I = 8.6 \times 10^{21} \text{ Photonen/cm}^2 \text{ s}$, was etwa 500 Watt/cm^2 entspricht. Die (V-R,T)-Relaxation überwiegt also erst bei noch geringeren Intensitäten des Laserimpulsausläufers gegenüber der CO_2 -Laseranregung.

VIII Diskussion

Das Besetzungsverhalten der unteren Schwingungsniveaus von NH_3 bei CO_2 -Laseranregung zeitaufgelöst zu beobachten, ist aus mehreren Gründen von besonderem Interesse. Zunächst ist Dissoziation von NH_3 bei CO_2 -Laseranregung schon beobachtet worden /11/, obwohl bereits in den unteren Schwingungsniveaus infolge der Inversionsaufspaltung die Wahrscheinlichkeit für resonante Übergänge gering ist. Darüber hinaus gibt es einen durch zwei CO_2 -Laserlinien gepumpten NH_3 -Laser bei $16\text{ }\mu\text{m}$, wobei der Laserübergang von 2^+ auf 1^- erfolgt /58/.

An die Möglichkeit eines $16\text{ }\mu\text{m}$ -Lasers entsprechend /58/ - allerdings bei Anregung mit nur einer CO_2 -Laserlinie - wurde im Zusammenhang mit der P(14)-Linie gedacht, die eine vergleichsweise zur $1^+/1^-$ - starke 2^+ -Besetzung erzeugt. Allerdings erfolgen die $16\text{ }\mu\text{m}$ -Übergänge von 2^+ nach 1^- im Q-Zweig, so daß eine sich eventuell im P-Zweig ergebende partielle Inversion nicht ausgenutzt werden kann.

Die bei Anregung mit intensiven CO_2 -Laserimpulsen sich in den unteren Schwingungsniveaus des NH_3 -Moleküls abspielenden Prozesse wurden im Laufe dieser Arbeit detailliert untersucht. Dabei spielten Stoßprozesse insbesondere zwischen NH_3 und Ar eine wesentliche Rolle.

In Abb. 31 sind die verschiedenen Mechanismen, die zur Besetzung der einzelnen Schwingungs- und Schwingungsrotationsniveaus führen können, skizziert. Die dargestellten Prozesse sind allerdings bei verschiedenen Anregungslinien auch von unterschiedlicher Bedeutung, dies gilt insbesondere für die Möglichkeit eines von 1^+ ausgehenden weiteren optischen Überganges auf 2^- , von dem aus dann ein superstrahlender Übergang auf 2^+ erfolgt.

Bei CO_2 -Laserlinien mit einem der Grundzustandsabsorption vergleichbaren Absorptionsquerschnitt für $1^+ \longrightarrow 2^-$ -Übergänge erfolgt eine

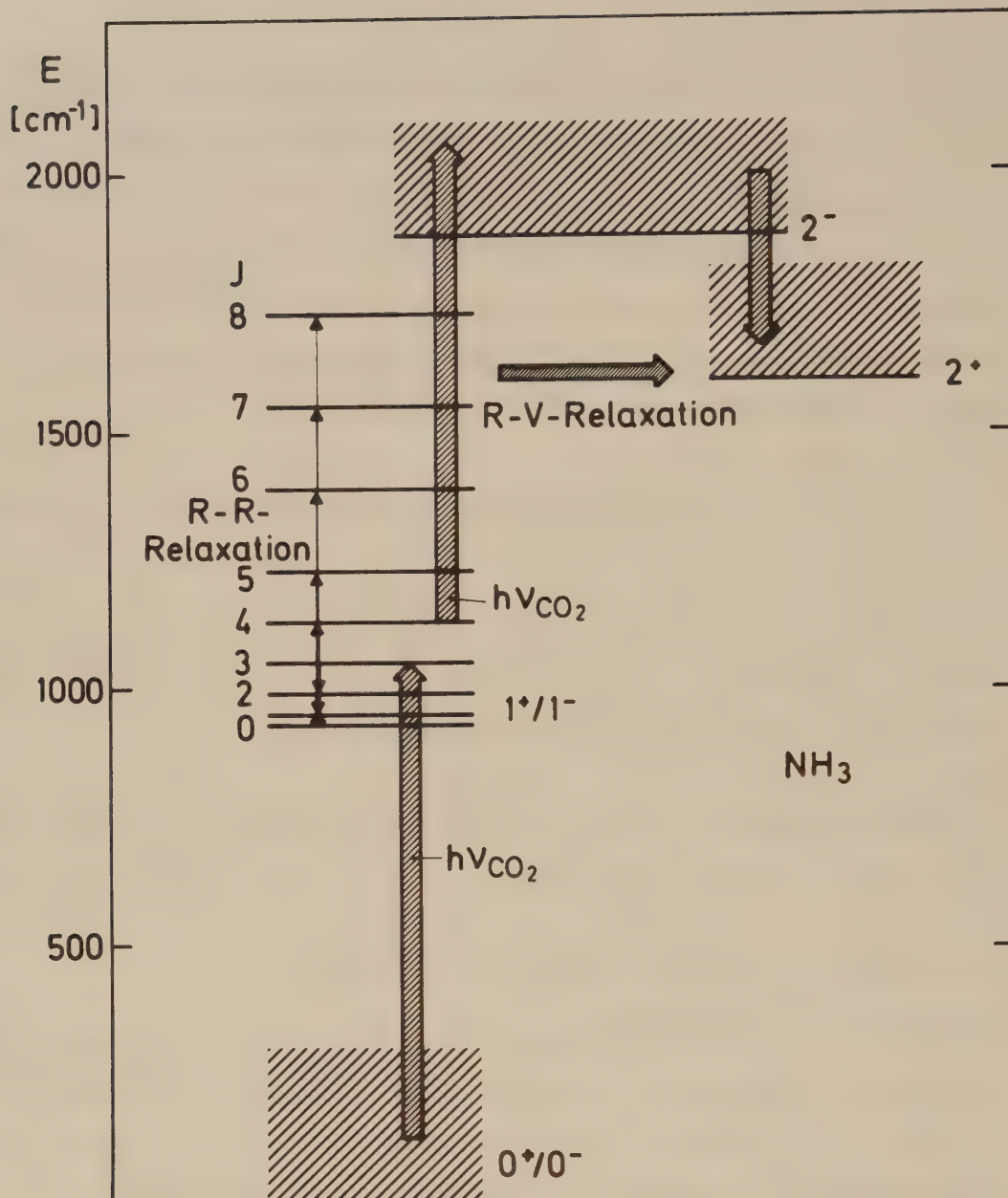


Abb. 31 Die wesentlichen Besetzungsmechanismen der unteren Schwingungs- und Schwingungsrotationsniveaus bei Anregung von NH_3 mit CO_2 -Laserstrahlung unter Stoßbedingungen. Die eingezeichneten Rotationsniveaus beziehen sich auf 1^+ und $K = 0$. Die schraffierten Gebiete weisen auf die Mannigfaltigkeit der Rotationszustände hin.

nahezu gleichzeitige Besetzung der Zustände $1^+/1^-$ und 2^+ . Dies deutet eindeutig auf einen rein optischen Besetzungsmechanismus von 2^+ hin. Nur in $1^+/1^-$ ist dabei eine Rotationsrelaxation durch NH_3 -Ar-Stöße notwendig, da mit großer Wahrscheinlichkeit in 1^+ nicht jenes Rotationsniveau angeregt wird, welches als Ausgangszustand für eine weitere Absorption auf 2^- dienen kann.

Bei Beobachtung unterschiedlicher Rotationszustände in $1^+/1^-$ ergab sich aus deren zeitlichem Besetzungsverhalten und den charakteristischen Unterschieden bei Anregung mit verschiedenen CO_2 -Laserlinien eindeutig ein Zusammenhang mit den jeweils bevorzugt angeregten Rotationszuständen. Somit konnte nachgewiesen werden, daß die Rotationsrelaxation beide Inversionszustände 1^+ und 1^- gleichermaßen umfaßt und daß aufgrund der größer werdenden Energieabstände die Rotationsrelaxation zu höher liegenden Rotationsniveaus hin langsamer verläuft. Dies kann alleine schon durch die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung verursacht sein. Verdeutlicht wird dies in Abb. 31 durch die unterschiedliche Dicke der die Rotationsrelaxation veranschaulichenden Pfeile.

Mehrere experimentelle Ergebnisse dieser Arbeit weisen eindeutig auf einen R-V-Relaxationsprozeß hin, der zur Besetzung des 2^+ -Zustandes führt. Ein derartiger Prozeß - Umwandlung von Rotations- in Schwingungsenergie - ist unter der Voraussetzung von Stößen theoretisch möglich, konnte aber bisher für mehratomige Moleküle noch nicht nachgewiesen werden. Der in umgekehrter Richtung verlaufende Prozeß wurde allerdings z.B. schon bei NH_3 beobachtet /55/ und für HF vorgeschlagen /62/.

Von untergeordneter Bedeutung erwiesen sich weitere Mechanismen, die ebenfalls zu einer 2^+ -Besetzung führen können, und zwar sowohl V-V-Austauschprozesse infolge der geringen $1^+/1^-$ -Besetzungsdichten als auch ein 2^+ und 2^- umfassender Relaxationsprozeß, da der entsprechende energetische Abstand größer als kT ist.

Bei den soeben diskutierten Besetzungsmechanismen spielt die (V-R,T)-Relaxation aufgrund ihrer vergleichsweise kleinen Rate eine vernachlässigbare Rolle.

Aufgrund der durchgeführten spektroskopischen Berechnungen und der experimentellen Ergebnisse muß eine stoßfreie Anregung von NH_3 durch CO_2 -Laserstrahlung zu höheren oder sogar dissoziativen Energieniveaus als recht unwahrscheinlich gelten. Selbst bei Intensitäten, die um mehrere Größenordnungen über den hier im Mittel verwendeten 10 MWatt/cm^2 liegen, reicht die Intensitätsverbreiterung kaum aus, stets resonante Übergänge zu finden und somit schließlich Dissoziation zu verursachen. Dies beruht im wesentlichen auf den durch die Inversionsaufspaltung gegebenen Energieabständen von Schwingungsniveaus unterschiedlicher Parität.

Anhang Ratengleichungsmodell für die R-V-Relaxation

Die Besetzung des 2^+ -Zustandes über eine R-V-Relaxation vom lasergepumpten $1^+/1^-$ -Zustand aus kann durch folgendes Differentialgleichungssystem beschrieben werden:

$$\frac{d [1^+/1^-]}{dt} = I_G[0] - k_p [1^+/1^-] + k_p [2^+]$$

$$\frac{d [2^+]}{dt} = k_p [1^+/1^-] - k_p [2^+]$$

Im folgenden gilt: $I_G[0] = C$, wobei die Zeitabhängigkeit der Intensität vernachlässigt wird. Die eckigen Klammern bedeuten die Besetzungsdichte der jeweiligen Zustände, p ist die Gesamtzahl der Teilchen pro cm^3 (einschließlich Ar) und k die entsprechende R-V-Ratenkonstante.

Daraus ergibt sich für das Zeitverhalten des 2^+ -Zustandes:

$$[2^+] (t) = \frac{C}{2}t + \frac{C}{4kp} [\exp(-2kpt) - 1]$$

Wird die Exponentialfunktion in eine Reihe entwickelt, so kann diese für die vorliegenden Verhältnisse näherungsweise nach dem quadratischen Term abgebrochen werden. Daraus folgt:

$$[2^+] (t) = \frac{C}{2} kpt^2$$

Für den $1^+/1^-$ -Zustand ergibt sich damit ebenfalls unter obiger Näherung: $[1^+/1^-] (t) = Ct$.

Da die in Abb. 29 aufgetragene Zeit T_{RV} die Zeit darstellt, bis sich eine bestimmte 2^+ -Besetzungsdichte eingestellt hat, ergibt sich aus

der quadratischen Abhängigkeit der 2^+ -Besetzung von der Zeit die Auftragung gegen $p^{1/2}$.

Eine Berechnung der R-V-Relaxationskonstante unter Zuhilfenahme des soeben dargestellten Modells erscheint allerdings aufgrund der gemachten Annahmen zu ungenau, insbesondere da die Laserintensität nicht konstant ist, was infolge der Intensitätsverbreiterung auch eine gewisse Zeitabhängigkeit von σ zur Folge hat.

Literaturverzeichnis

- /1/ N.R. Isenor, M.C. Richardson
Appl. Phys. Lett. 18, 224 (1971)

- /2/ Chemical and Biochemical Application of Lasers, Vol. 3
herausgeg. von C. Bradley Moore
Academic Press New York 1977

- /3/ R.V. Ambartzumian, V.S. Letokhov
Accounts Chem. Res. 10, 61 (1977)

- /4/ C.D. Cantrell, S.M. Freund, J.L. Lyman
in: Laser Handbook, Vol. 3
herausgeg. von M.L. Stitch
North-Holland Amsterdam 1979

- /5/ J.L. Lyman, G.P. Quigley, O.P. Judd
in: Multiple Photon Excitation and Dissoziation of
Polyatomic Molecules
herausgeg. von C. Cantrell
Springer Verlag Heidelberg 1980

- /6/ P.A. Schulz, A.S. Sudbø, D.J. Krajnovich, H.S. Kwok,
Y.R. Shen, Y.T. Lee
Ann. Rev. Phys. Chem. 30, 379 (1979)

- /7/ V.S. Letokhov, C. Bradley Moore
Sov. J. Quant. Electr. 6, 129 und 259 (1976)

- /8/ N. Bloembergen, E. Yablonovitch
Physics Today 31, 23 (May 1978)

- /9/ J. Jortner, S. Mukamel
in: The World of Quantum Chemistry
herausgeg. von R. Daudel und B. Pullman
Reidel Dordrecht 1974
- /10/ F. Brunner, T.P. Cotter, K.L. Kompa, D. Proch
J. Chem. Phys. 67, 1547 (1977)
- /11/ J.D. Campbell, G. Hancock, J.P. Halpern, K.H. Welge
Opt. Comm. 17, 38 (1976)
- /12/ R.V. Ambartsumian, V.S. Letokhov, G.N. Makarov, A.A. Puretzkiy
Chem. Phys. Lett. 16, 252 (1972)
- /13/ R.V. Ambartsumian, V.S. Letokhov, G.N. Makarov, A.A. Puretzkiy
in: Laser Spectroscopy
herausgeg. von R.G. Brewer und A. Mooradian
Plenum Press New York 1974
- /14/ R.V. Ambartsumian, V.S. Letokhov, G.N. Makarov, A.G. Platova,
A.A. Puretzkiy, O.A. Tumanov
Sov. Phys.- JETP 37, 392 (1973)
- /15/ R.V. Ambartsumian, V.S. Letokhov, G.N. Makarov, A.A. Puretzkiy
Sov. Phys.- JETP 41, 871 (1976)
- /16/ F.G.M. Tablas, W.E. Schmid, K.L. Kompa
Opt. Comm. 16, 136 (1976)
- /17/ T. Oka
J. Chem. Phys. 48, 4919 (1968)
- /18/ T. Oka
J. Chem. Phys. 49, 3135 (1968)

- /19/ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Bd. 2 und 4
herausgeg. von der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Verlag Chemie Berlin 1927 bzw. 1936

- /20/ W.R. Harshbarger
J. Chem. Phys. 53, 903 (1970)

- /21/ A.D. Walsh, P.A. Warsop
Trans. Faraday Soc. 57, 345 (1961)

- /22/ J.W.C. Johns, A.R. McKellar, A. Trombetti
J. Mol. Spectrosc. 55, 131 (1975)

- /23/ G. Herzberg
Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 3:
Electronic Spectra of Polyatomic Molecules
Van Nostrand Reinhold Comp. New York 1966

- /24/ J.H. Van Vleck, V.F. Weisskopf
Revs. Mod. Phys. 17, 227 (1945)

- /25/ I.I. Rabi
Phys. Rev. 49, 324 (1936) und 51, 652 (1937)

- /26/ M. Sargent III, M.O. Scully, W.E. Lamb, Jr.
Laser Physics
Addison-Wesley Publishing Comp. 1974

- /27/ J.S. Garing, H.H. Nielsen, K. Narahari Rao
J. Molec. Spectrosc. 3, 496 (1959)

- /28/ F.W. Taylor
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 13, 1181 (1973)

- /29/ C. Chassagne, M.L. Grenier-Besson, D. Barges
J. Physique 37, 71 (1976)

- /30/ J.J. Hillman, Th. Kostiuk, D. Buhl, J.L. Faris,
J.C. Novaco, M.J. Mumma
Oppt. Lett. 1, 81 (1977)

- /31/ N. Nereson
J. Molec. Spectrosc. 69, 489 (1978)

- /32/ R.J. Brewer, C.W. Bruce
Appl. Opt. 17, 3746 (1978)

- /33/ F.W. Taylor
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 13, 1181 (1973)

- /34/ G. Herzberg
Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 2:
Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules
Van Nostrand Reinhold Comp. New York 1945

- /35/ P. Varanasi
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 12, 1283 (1972)

- /36/ R.R. Patty, G.M. Russwurm, W.A. Clenny, D.R. Morgan
Appl. Opt. 13, 2850 (1974)

- /37/ A. Mayer, J. Comera, H. Charpentier, C. Jaussaud
Appl. Opt. 17, 391 (1978)

- /38/ C.H. Townes, A.L. Schawlow
Microwave Spectroscopy
McGraw-Hill Book Company 1955

- /39/ J.J. Hillman, D.E. Jennings, J.L. Faris
Appl. Opt. 18, 1808 (1979)

- /40/ T. Shimizu, T. Oka
Phys. Rev. A 2, 1177 (1970)

- /41/ D.D. McKean P.N. Schatz
J. Chem. Phys. 24, 316 (1956)

- /42/ T. Shimizu, F.O. Shimizu, R. Turner, T. Oka
J. Chem. Phys. 55, 2822 (1971)

- /43/ W.K. Bischel, P.J. Kelly, C.K. Rhodes
Phys. Rev. A 13, 1829 (1976)

- /44/ M. Takami, H. Jones, T. Oka
J. Chem. Phys. 70, 3557 (1979)

- /45/ A.D. Walsh, P.A. Warsop
Trans. Faraday Soc. 57, 345 (1961)

- /46/ A.E. Douglas
Disc. Faraday Soc. 35, 158 (1963)

- /47/ W.E. Schmid
IPP-Report IV/84 1975

- /48/ M.C. Richardson, K. Leopold, A.J. Alcock
IEEE J. Quant. Electr. 9, 934 (1973)

- /49/ W. Rogowski, H. Rengier
Arch. f. Elektrotechnik 12, 1 (1923) und 16, 73 (1926)

- /50/ F.R. Peterson, D.G. McDonald, J.D. Eupp, B.L. Danielson
in: Laser Spectroscopy
herausgeg. von R.R. Brewer und A. Mooradian
Plenum Press New York 1974

- /51/ J.H. Goncz, P.B. Newell
J. Opt. Soc. Am. 56, 87 (1966)

- /52/ Wavelength Tables
herausgeg. vom Massachusetts Institute of Technology
John Wiley & Sons New York 1939
- /53/ V.G. Ignat'ev, V.M. Podgaetskii
Sov. J. Quant. Electr. 1, 415 (1972)
- /54/ T. Oka
J. Chem. Phys. 47, 4852 (1967)
- /55/ S. Kano, T. Amano, T. Shimizu
J. Chem. Phys. 64, 4711 (1976)
- /56/ W.V. Smith, R.R. Howard
Phys. Rev. 79, 132 (1950)
- /57/ S.G. Kukolich, J.H.S. Wang, D.E. Oates
Chem. Phys. Lett. 20, 519 (1973)
- /58/ H. Pummer, W.K. Bischel, C.K. Rhodes
J. Appl. Opt. 49, 976 (1978)
- /59/ F.E. Hovis, C. Bradley Moore
J. Chem. Phys. 69, 4947 (1978)
- /60/ J.G. Strauch, Jr.; J.C. Decius
J. Chem. Phys. 44, 3319 (1966)
- /61/ D.G. Jones, J.D. Lambert, M.P. Saksena, J.L. Stretton
Trans. Faraday Soc. 65, 965 (1969)
- /62/ R.L. Kerber, R.C. Brown, K.A. Emery
Appl. Opt. 15, 293 (1980)

Mein besonderer Dank gilt den Herren Prof. Dr. K.L. Kompa und Prof. Dr. H. Walther für die Anregung und Förderung dieser Arbeit.

Für zahlreiche anregende Diskussionen und die stets gezeigte Hilfsbereitschaft bedanke ich mich insbesondere bei den Herren Dr. W. Fuß, Dr. W.E. Schmid und Dr. H. Schröder.

Mein Dank gilt ebenfalls allen Institutsmitgliedern, die mir im Verlauf der Arbeit mit Rat und Tat zur Seite standen.

Bei Frau E. Kaminski bedanke ich mich für die Erledigung der Schreibarbeiten und bei Frau J. Pfister für das sorgfältige Anfertigen der Zeichnungen.

Lebenslauf

Name	Hans Holbach
Geburtsdatum	27. Juli 1951
Geburtsort	Freiburg i. Br.
Eltern	Hans Holbach Gertrud Holbach, geb. Räuchle

Ausbildung

1958 - 1962	Volksschule in Freiburg i. Br.
1962 - 1970	Friedrich-Gymnasium in Freiburg i. Br.
12.Jun.1970	Abitur
1970 - 1972	Physik- und Mathematikstudium an der Universität Freiburg
23.Okt.1972	Vordiplom in Physik
1972 - 1973	Physikstudium an der Universität München
1973 - 1976	Physikstudium an der Universität Freiburg
ab Okt.1974	Diplomarbeit am Physikalischen Institut in Freiburg unter Prof. Dr. O. Osberghaus: Lebensdauermessungen am $B^1\Pi_u$ -Zustand des Li_2 -Moleküls mit modengekoppeltem Ar^+ -Laser
16.Nov.1976	Diplomprüfung in Physik
ab Jan.1977	Stipendiat der Max-Planck-Gesellschaft und Beginn der Doktorarbeit an der Projektgruppe für Laserforschung in Garching
ab Jan.1980	wissenschaftlicher Angestellter der Projekt- gruppe für Laserforschung in Garching

